

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-062917

(43)Date of publication of application : 06.03.1998

(51)Int.Cl.

G03C 5/29
 G03C 1/035
 G03C 1/06
 G03C 5/26
 G03C 5/26
 G03C 5/30
 G03C 5/305
 G03C 5/31

(21)Application number : 08-213620

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 13.08.1996

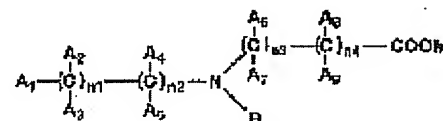
(72)Inventor : SANPEI TAKESHI

(54) PROCESSING METHOD FOR BLACK-AND-WHITE SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

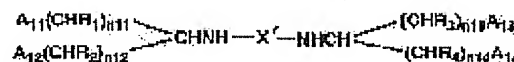
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the variation of photographic performance such as dot quality, white spots or white-on-black letter forming performance by processing a black-and-white silver halide photographic sensitive material contg. a quat. onium compd. with a developing soln. contg. ascorbic acid and a specified compd.

SOLUTION: A black-and-white silver halide photographic sensitive material contg. a quat. onium compd. as well as a silver halide emulsion having $\geq 60\text{mol}\%$ silver chloride content is processed with a developing soln. of pH8.5-10 contg. ascorbic acid or its deriv. and a compd. represented by formula I or II. In the formula I, B is H, CH_2COOM , etc., M is H, a cation, etc., when B is H, each of A1-A9 is H, hydroxyl, etc., and when B is CH_2COOM , etc., $n_3=0$, each of A1, A8 and A9 is H and each of A2-A5 is H, hydroxyl, etc. In the formula II, each of A11-A14 is COOM or hydroxyl, each of R1-R4 is H, lower alkyl, etc., each of n_{11} - n_{14} is an integer of 0-2 and X' is 2-6C alkylene, etc.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3574988

[Date of registration] 16.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

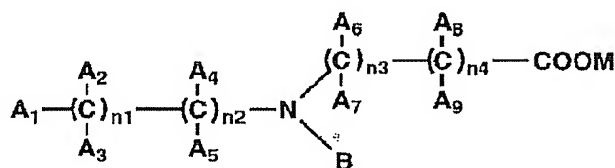
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The art of monochrome silver halide photosensitive material characterized by processing the compound which at least one layer of this monochrome silver halide photosensitive material contains the 4th class onium compound, and is expressed with an ascorbic acid or its derivative and the following general formula (1), or a general formula (2) with the developer contained at least one sort in processing monochrome silver halide photosensitive material which has the emulsion layer which contains the silver halide emulsion beyond silver chloride content 60 mol % on a base material with the developer of pH 8.5-10.

[Formula 1]

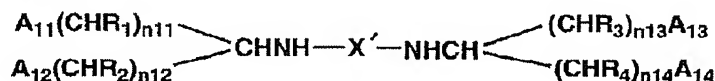
一般式(1)



B expresses a hydrogen atom, a hydroxyl group, or CH₂COOM among [type, and M expresses a hydrogen atom, a cation, or an alkali-metal atom. When B is a hydrogen atom, A₁ - A₉ express a hydrogen atom, a hydroxyl group, C_nH_{2n+1}, or (CH₂)_mX, respectively, n expresses the integer of 1-3, m expresses the integer of 0-3, X expresses COOM, NH₂, or a hydroxyl group, n₁=1, n₂=1, and n₃+n₄ are the integers of 1-4, and all A₁ - A₅ serve as a hydrogen atom. When B is a hydroxyl group or CH₂COOM, by n₁+n₂=2, n₃=0, and n₄=1 A hydrogen atom, and A₂ - A₅ A₁, A₈, and A₉, respectively A hydrogen atom, a hydroxyl group, COOM and PO₃ -- 2, CH₂COOM, CH₂OH, or a low-grade alkyl group -- expressing -- at least one of A₂ - the A₅ -- COOM and PO₃ -- 2 or CH₂COOM is expressed and M is synonymous with the above.]

[Formula 2]

一般式(2)



A₁₁-A₁₄ express COOM or a hydroxyl group among [type, respectively, R₁-R₄ express a hydrogen atom, a hydroxyl group, or a low-grade alkyl group, respectively, and n₁₁-n₁₄ express the integer of 0-2. X' expresses the alkylene group of the carbon atomic numbers 2-6, or -(B₁O) m-B₂-, B₁ and B₂ express the alkylene group of the carbon atomic numbers 1-5, and m expresses 1 or 2.]

[Claim 2] The art of monochrome silver halide photosensitive material according to claim 1 characterized by said developer containing the compound expressed with the following general formula (S).

General formula (S) Z₁ among a Z₁-SM₁[type They are an alkyl group, an aromatic series radical, or a heterocycle radical. Hydroxyl, - SO₃M₂ set and two -COOM(s) (here -- M₂ -- a hydrogen atom and an alkali-metal atom --) Or what is permuted by the substituent which has at least one chosen from the group which consists of an ammonio radical which is not permuted [the amino group of of

a permutation or no permuting showing the ammonium ion which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], or at least one chosen from this group is expressed. M1 expresses the amidino group (this may form the halide acid salt or the sulfonate) which is not permuted [a hydrogen atom, an alkali-metal atom, a permutation, or].]

[Claim 3] The art of monochrome silver halide photosensitive material according to claim 1 or 2 characterized by processing filling up the development replenisher prepared from a solid-state processing agent using a developer tank, a fixing tub, a rinse tank or a stabilization organ bath, and the auto-processor that has a dryer part.

[Claim 4] The art of monochrome silver halide photosensitive material according to claim 1, 2, or 3 characterized by processing replacing a development replenisher with 30ml or more per two 250ml or less 1m of said sensitive material using a developer tank, a fixing tub, a rinse tank or a stabilization organ bath, and the auto-processor that has a dryer part.

[Claim 5] all the processing times (Dry to Dry) after said sensitive material goes into development using a developer tank, a fixing tub, a rinse tank or a stabilization organ bath, and the auto-processor that has a dryer part until it comes out of a desiccation zone -- the art of monochrome silver halide photosensitive material according to claim 1, 2, 3, or 4 characterized by processing in 80 or less seconds 10 seconds or more.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the art of still more detailed suitable monochrome silver halide photosensitive material for printing platemaking about the art of monochrome silver halide photosensitive material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it is required to reproduce the target halftone dot faithfully on the sensitive material for printing platemaking in order to create the outstanding printed matter, the process which makes a halftone dot image reproduce faithfully is included in a printing platemaking activity. Furthermore, in the field of printing platemaking, it is required to reproduce a minute point 25 micrometers or less in recent years in the technique which improvement in halftone dot quality is demanded, for example, is called FM screening which is highly minute printing 600 lines / more than an inch, and homogeneity, and which consists of random patterns of a dot very much. When these do exposure with the image output machine which carried the laser light sources, such as Ar laser, helium-Ne laser, and semiconductor laser, and the so-called scanner for platemaking, and the return activity which exposes the halftone dot image manuscript of transparency by the printer, they need to reproduce the minute target halftone dot faithfully. Therefore, the sensitive material for printing platemaking needs to have high contrast gradation, for example, the approach using a hydrazine derivative which is indicated by U.S. Pat. No. 4,269,929 as a high contrast-ized agent is learned.

[0003] Generally the sensitive material for printing platemaking (only henceforth sensitive material) is processed at least after exposure with the auto-processor which has the development section, the fixing section, the rinsing section or stabilization ****, and a dryer part. When processing such sensitive material with an auto-processor, it is usually processed, supplementing development initiation liquid with a development replenisher. Reduction of photograph waste fluid is called for from the rise of the interest about an environment in recent years, and there is reduction of the amount of supplements of processing liquid as the one means.

[0004] Moreover, attentions have gathered for an improvement of labor environment, especially compaction of a working hour in recent years. The request of shortening of working hours is becoming strong also in the printing platemaking industry. Therefore, it has been strongly wanted to be shortened further conventionally that all the processing times (Dry to Dry) from the development of sensitive material to desiccation were 90 seconds or more.

[0005] Reducing the amount of supplements for the above detailed halftone dots, to perform quick processing and reappear faithfully, it is required for a development to be stable.

[0006] In order to carry out a development to stability, reduction of degradation by air oxidation of a developer is called for, and it is useful as the one approach to lower pH of a developer.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When pH of a developer is lowered to ten or less, high-contrast-izing is not enough and the approach using compounds, such as pyridinium salt which is indicated by JP,6-102633,A as a technique high-contrast-ized with a with a pH of ten or less developer, is learned for the high contrast-ized technique using the above hydrazine derivatives.

[0008] However, a pyridinium salt compound is used for sensitive material, and if the amount of supplements is reduced using a with a pH of ten or less developer and running processing is carried

out, fluctuation of the photograph engine performance will arise. When you were going to make it reproduce a minute point 25 micrometers or less especially, the problem that degradation of pinhole-like failure ***** white POTSU arose was fluctuation of halftone dot quality, and in the halftone dot. Moreover, in return sensitive material, it extracted and there were the repeatability of the alphabetic character manuscript within a halftone dot and the so-called trouble that fluctuation of the alphabetic character engine performance was large. In addition, if the processing time is shortened and is processed, fluctuation of the photograph engine performance will become still larger.

[0009] This invention is made in view of the above-mentioned situation, and the purpose is in halftone dot quality, white POTSU, and extracting and offering an art with little fluctuation of photograph engine performance like the alphabetic character engine performance in monochrome silver halide photosensitive material, especially the sensitive material for printing platemaking, also when running processing is carried out reducing [1st] the amount of supplements sharply with a with a pH of ten or less developer.

[0010] Another purpose of this invention is in monochrome silver halide photosensitive material, especially the sensitive material for printing platemaking to extract and offer [halftone dot quality, white POTSU, and] an art with little fluctuation of photograph engine performance like the alphabetic character engine performance, also when running processing is carried out, where the processing time is sharply shortened with a with a pH of ten or less developer.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In the above-mentioned purpose of this invention processing monochrome silver halide photosensitive material which has the emulsion layer which contains the silver halide emulsion beyond silver chloride content 60 mol % on a base material with the developer of pH 8.5-10 At least one layer of this monochrome silver halide photosensitive material contains the 4th class onium compound. And the art of monochrome silver halide photosensitive material which processes the compound expressed with an ascorbic acid or its derivative and said general formula (1), or a general formula (2) with the developer contained at least one sort, It processes filling up the development replenisher with which said developer is prepared from a solid-state processing agent using containing the compound expressed with said general formula (S), a developer tank, a fixing tub, a rinse tank or a stabilization organ bath, and the auto-processor that has a dryer part, all the processing times (Dry to Dry) after processing, replacing a development replenisher with 30ml or more per two 250ml or less 1m of sensitive material and sensitive material go into development until it comes out of a desiccation zone -- processing in 80 or less seconds 10 seconds or more -- be alike is attained.

[0012] This invention makes monochrome silver halide photosensitive material like the object for printing platemaking which has an emulsion layer containing the silver halide emulsion beyond silver chloride content 60 mol % contain the 4th class onium compound. By using and processing the developer containing at least one sort of compounds expressed with an ascorbic acid or its derivative and said general formula (1), or a general formula (2) by pH 8.5-10 Even if it performs the quick processings following [80 seconds of all processing times 10 seconds or more (Dry to Dry)] by the low supplements following the 1m 30ml or more amount of developer supplements of 250ml per two of sensitive material, the stable photograph engine performance is obtained.

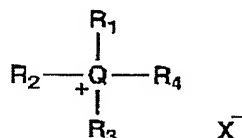
[0013] Hereafter, this invention is explained for every item.

[0014] <<sensitive-material>> The 4th class onium compound used for this invention is a compound which has the 4th class cation radical of a nitrogen atom or a phosphorus atom in intramolecular, and is a compound preferably expressed with a general formula (P).

[0015]

[Formula 3]

一般式 (P)



[0016] Q expresses a nitrogen atom or a phosphorus atom among a formula, R1, R2, R3, and R4 express a hydrogen atom or a substituent respectively, and X- expresses an anion. Moreover, R1-R4 may be connected mutually, and they may form a ring.

[0017] As a substituent expressed with R1-R4, alkyl groups (a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, cyclohexyl radical, etc.), alkenyl radicals (an allyl group, butenyl group, etc.), alkynyl groups (a propargyl radical, butynyl radical, etc.), aryl groups (a phenyl group, naphthyl group, etc.), heterocycle radicals (a piperidinyl radical, a piperazinyl radical a mol HORINIRU radical, a pyridyl radical, a furil radical, a thienyl group, a tetrahydro furil radical, a tetrahydro thienyl group, sulfo RANIRU radical, etc.) the amino group, etc. be mentioned.

[0018] As a ring which R1-R4 connect mutually, and they can form, a piperidine ring, a morpholine ring, a piperazine ring, a quinuclidine ring, a pyridine ring, a pyrrole ring, an imidazole ring, a triazole ring, a tetrazole ring, etc. are mentioned.

[0019] The radical expressed with R1-R4 may have substituents, such as hydroxyl, an alkoxy group, an aryloxy group, a carboxyl group, a sulfonic group, an alkyl group, and an aryl group.

[0020] As R1, R2, R3, and R4, a hydrogen atom and an alkyl group are desirable.

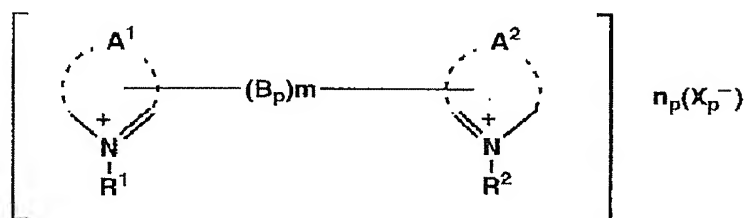
[0021] As an anion which X- expresses, an anion inorganic [, such as halogen ion, sulfate ion, nitrate ion acetic-acid ion, and p-toluenesulfonic-acid ion,] and organic is mentioned.

[0022] Furthermore, they are the compound preferably expressed with the following general formula (Pa), (Pb), or (Pc), and the compound expressed with the following general formula [T].

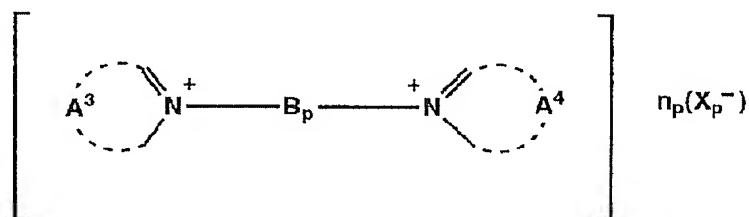
[0023]

[Formula 4]

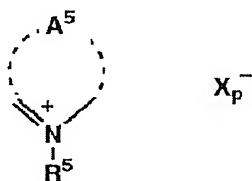
一般式(Pa)



一般式(Pb)



一般式(Pc)



[0024] Among a formula, A1, A2, A3, A4, and A5 may express the nonmetal atom group for completing nitrogen-containing heterocycle, and may also contain an oxygen atom, a nitrogen atom, and a sulfur atom, and the benzene ring may condense them. The heterocycle which consists of A1, A2, A3, A4, and A5 may have a substituent, and even if respectively the same, they may differ. As a substituent, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, an alkenyl radical, an alkynyl group, a

halogen atom, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, a sulfonic group, a carboxy group, hydroxyl, an alkoxy group, an aryloxy group, an amide group, a sulfamoyl group, a carbamoyl group, an ureido radical, the amino group, a sulfonamide radical, a sulfonyl group, a cyano group, a nitro group, a sulfhydryl group, an alkylthio group, and an arylthio radical are expressed. As a desirable example of A1, A2, A3, A4, and A5, five to 6 membered-ring (each ring, such as a pyridine, an imidazole, thio ZORU, oxazole, pyrazine, and a pyrimidine) can be mentioned, and a pyridine ring is mentioned as a still more desirable example.

[0025] BP expresses a divalent connection radical and m expresses 0 or 1. As a divalent connection radical, independent or the thing constituted by combining is expressed for an alkylene group, an arylene radical, an alkenylene group, -SO₂-, -SO-, -O-, -S-, -CO-, and -N(R6)- (R6 expresses an alkyl group, an aryl group, and a hydrogen atom). An alkylene group and an alkenylene group can be mentioned preferably as Bp.

[0026] R1, R2, and R5 express the alkyl group of carbon numbers 1-20 respectively. Moreover, even if R1 and R2 are the same, they may differ. An alkyl group expresses the alkyl group which is not permuted [a permutation or], and is the same as the substituent mentioned as a substituent of A1, A2, A3, A4, and A5 as a substituent.

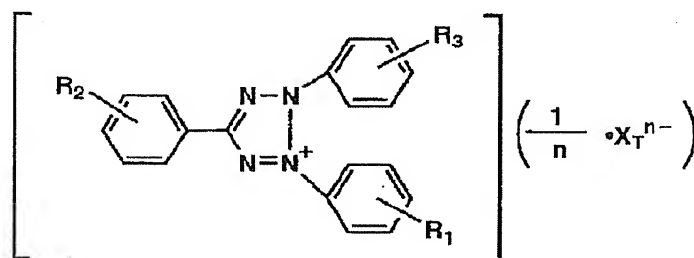
[0027] As a desirable example of R1, R2, and R5, it is the alkyl group of carbon numbers 4-10, respectively. Furthermore, as a desirable example, the aryl permutation alkyl group which is not permuted [a permutation or] is mentioned.

[0028] Xp- expresses a counter ion required for equilibrium **** for the charge of the whole molecule, for example, expresses a chlorine ion, bromine ion, iodine ion, nitrate ion, sulfate ion, p-toluene sulfonate, an oxalate, etc. np expresses the number of counter ions required for equilibrium **** for the charge of the whole molecule, and, in the case of inner salt, np is 0.

[0029]

[Formula 5]

一般式 [T]



[0030] The thing negative in the sigma value (sigmaP) of Hammett who shows a hydrogen atom or the degree of electronic suction nature of the substituents R1, R2, and R3 of the phenyl group of the triphenyl tetrazolium compound expressed with the above-mentioned general formula [T] is desirable.

[0031] Hammett's sigma value in a phenyl group Much 20 reference (Journal of Medical Chemistry), for example, journal OBU medical chemistry, As a radical which can see to reports, such as C. HANSHIYU (C. Hansch) 304 pages and given in 1977, etc., and has a desirable negative sigma value especially For example, a methyl group (-0.17 or less [sigma P=] all sigma P value), an ethyl group (-0.15), A cyclo propyl group (-0.21), n-propyl group (-0.13), An iso-propyl group (-0.15), cyclo butyl (-0.15), n-butyl (-0.16), iso-butyl (-0.20), n-pentyl radical (-0.15), A cyclohexyl radical (-0.22), the amino group (-0.66), an acetylamino radical (-0.15), Hydroxyl (-0.37), a methoxy group (-0.27), an ethoxy radical (-0.24), a propoxy group (-0.25), a butoxy radical (-0.32), a pentoxy radical (-0.34), etc. are mentioned, and each of these is useful as a substituent of the compound of a general formula [T].

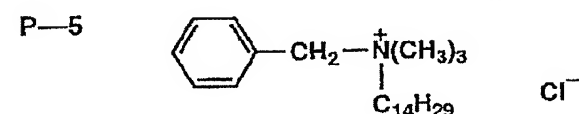
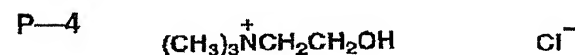
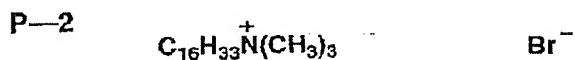
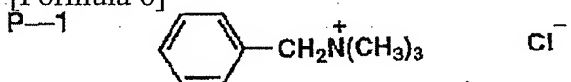
[0032] As an anion which n expresses 1 or 2 and is expressed with XTn- For example, halogen ion, such as chloride ion, bromide ion, and iodide ion, The acid radical of organic acids, such as an acid radical of inorganic acids, such as a nitric acid, a sulfuric acid, and perchloric acid, a sulfonic acid, and a carboxylic acid, On the activator of an anion system, and a concrete target, low-grade

alkylbenzene-sulfonic-acid anions, such as a p-toluenesulfonic-acid anion, High-class alkylbenzene-sulfonic-acid anions, such as p-dodecylbenzenesulfonic acid anion, High-class alkyl-sulfuric-acid ester anions, such as a lauryl sulfate anion, Dialkyl sulfosuccinate anions, such as boric acid system anions, such as a tetraphenylboron, and a G 2-ethylhexyl sulfosuccinate anion, What the acid radical attached to polymers, such as higher-fatty-acid anions, such as a cetyl PORIETENOKISHI sulfate anion, and a polyacrylic acid anion, can be mentioned.

[0033] Hereafter, although the example of the 4th class onium compound is given below, it is not limited to these.

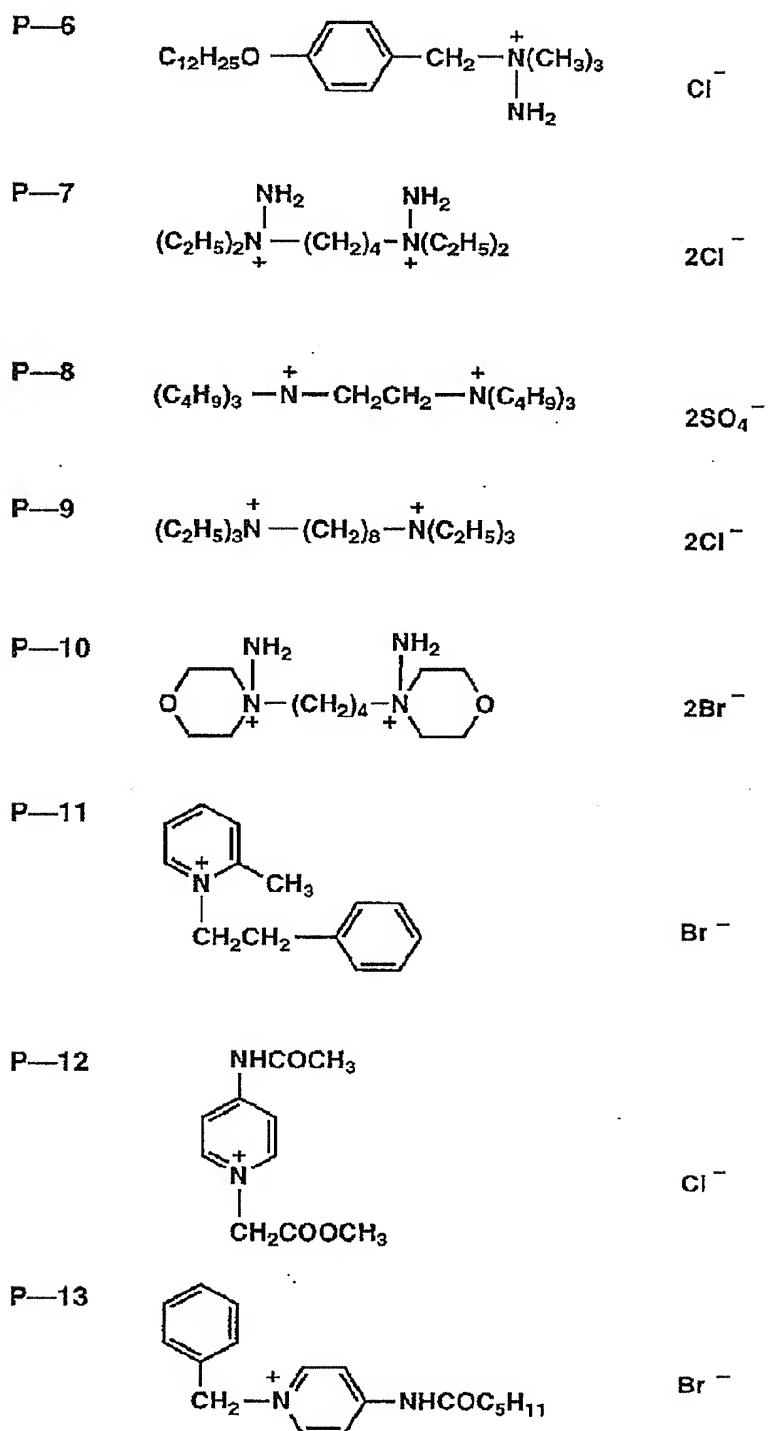
[0034]

[Formula 6]



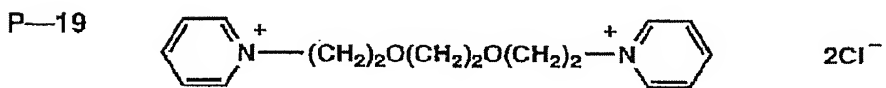
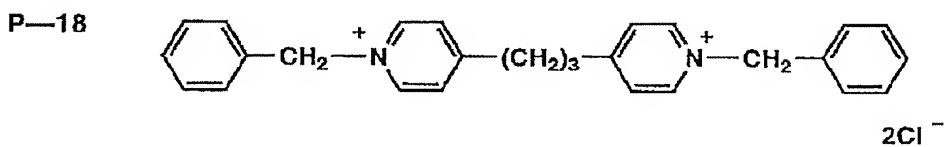
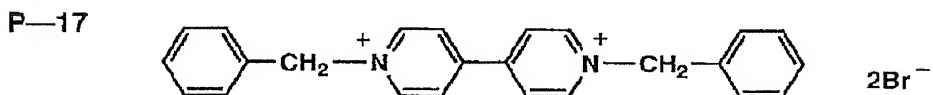
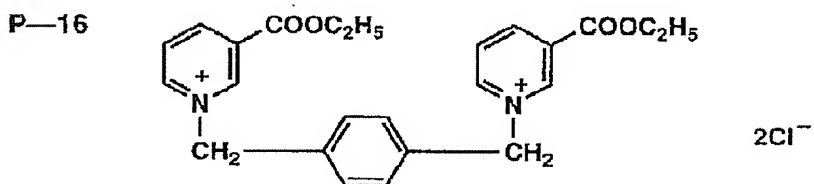
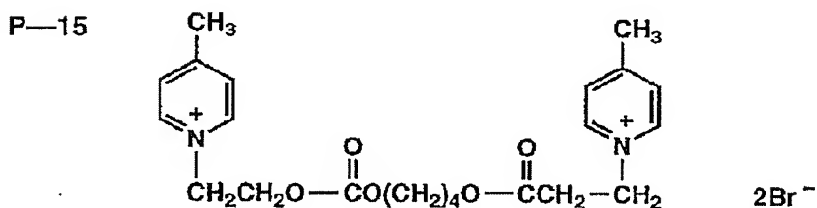
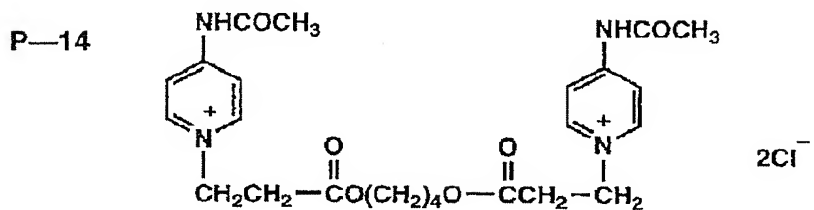
[0035]

[Formula 7]



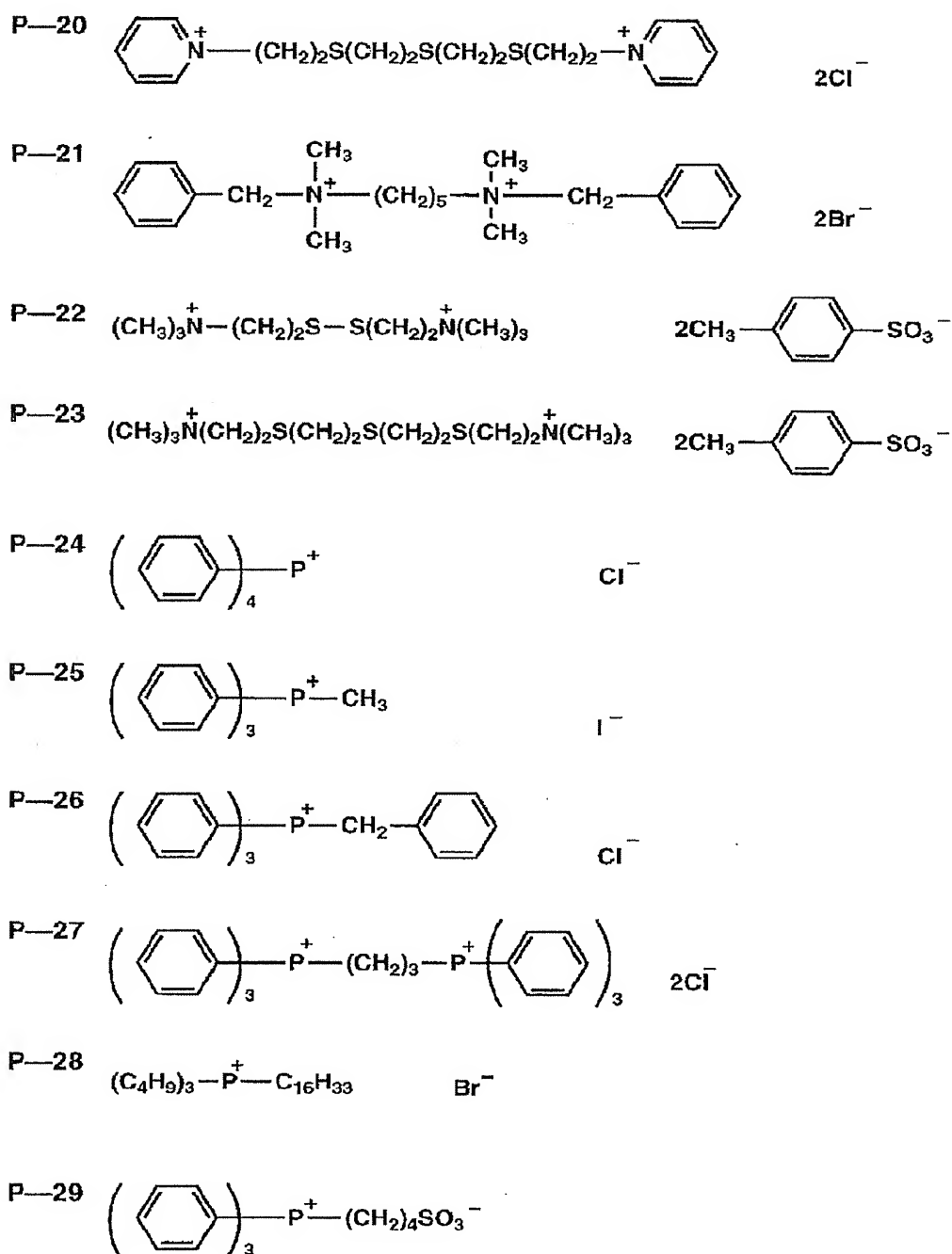
[0036]

[Formula 8]



[0037]

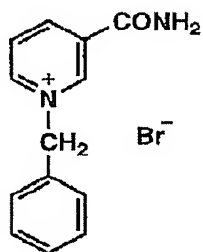
[Formula 9]



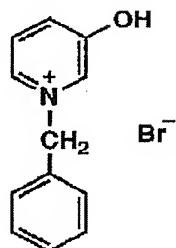
[0038]

[Formula 10]

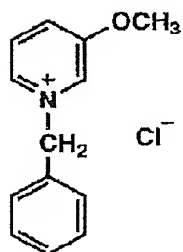
P-30



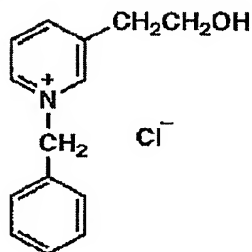
P-31



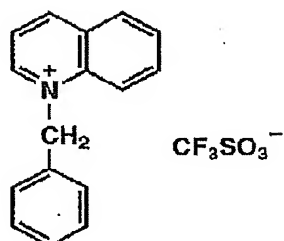
P-32



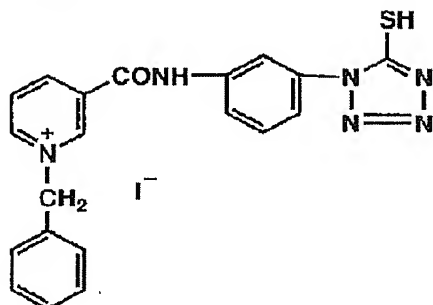
P-33



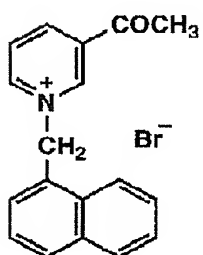
P-34



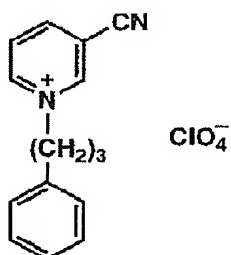
P-35



P-36



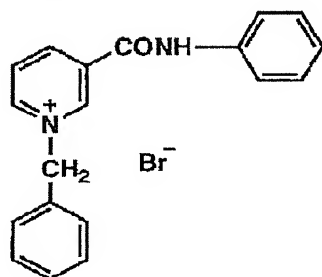
P-37



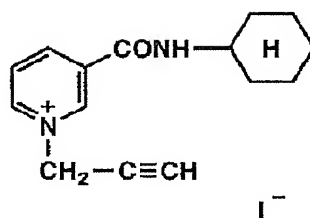
[0039]

[Formula 11]

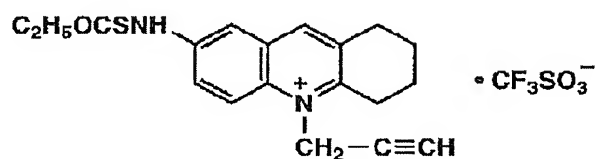
P-38



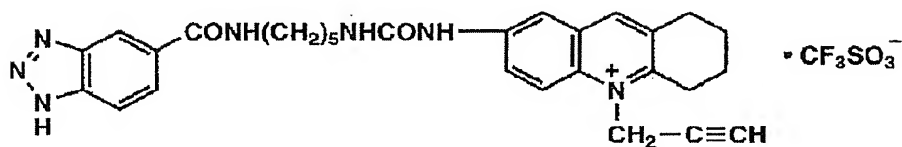
P-39



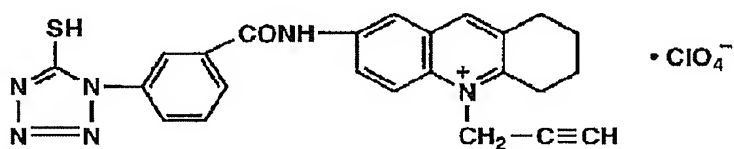
P-40



P-41



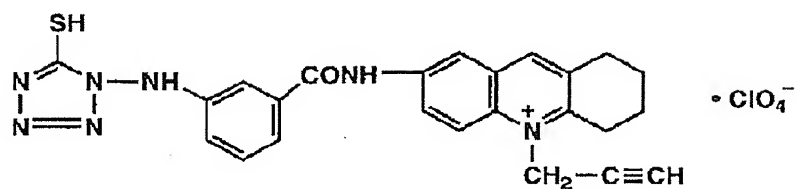
P-42



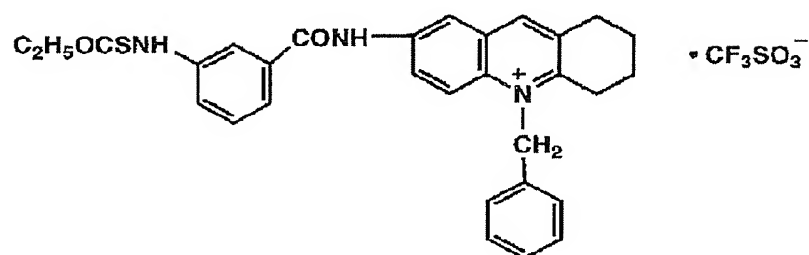
[0040]

[Formula 12]

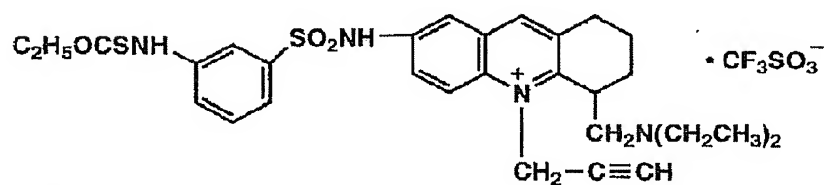
P-43



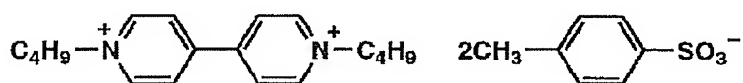
P-44



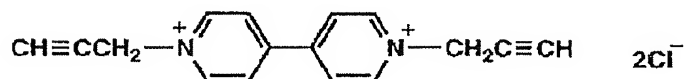
P-45



P-46



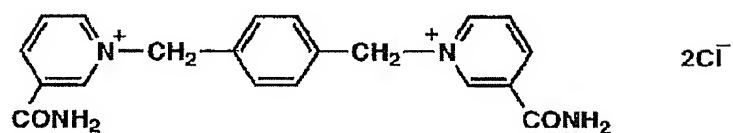
P-47



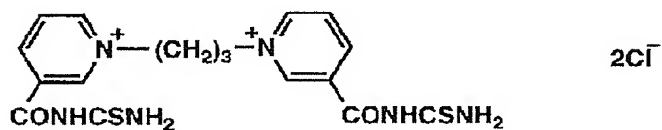
[0041]

[Formula 13]

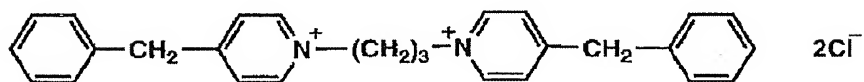
P-48



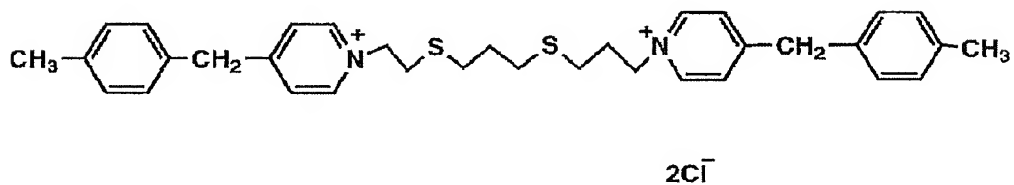
P-49



P-50



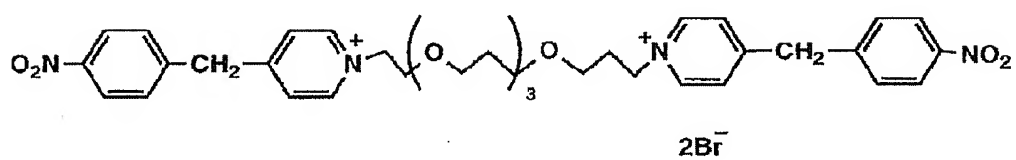
P-51



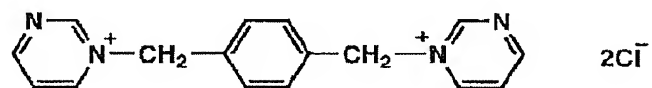
[0042]

[Formula 14]

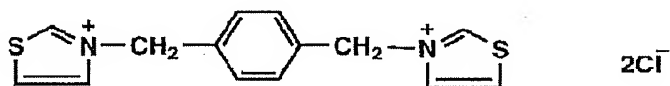
P-52



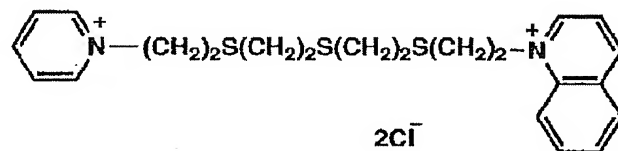
P-53



P-54

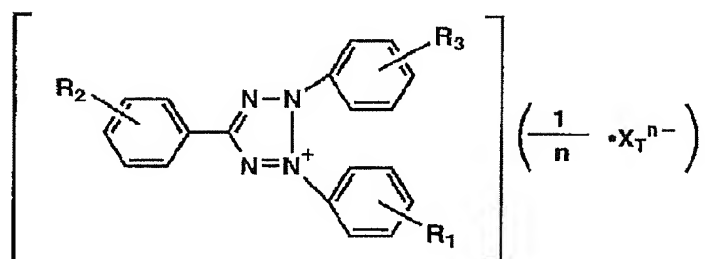


P-55



[0043]

[Formula 15]



化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	X _T ⁿ⁻
T-1	H	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-2	p-CH ₃	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-3	p-CH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-4	H	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-5	p-OCH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-6	p-OCH ₃	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-7	p-OCH ₃	H	p-OCH ₃	Cl ⁻
T-8	m-C ₂ H ₅	H	m-C ₂ H ₅	Cl ⁻
T-9	p-C ₂ H ₅	p-C ₂ H ₅	p-C ₂ H ₅	Cl ⁻
T-10	p-C ₃ H ₇	H	p-C ₃ H ₇	Cl ⁻
T-11	p-isoC ₃ H ₇	H	p-isoC ₃ H ₇	Cl ⁻
T-12	p-OC ₂ H ₅	H	p-OC ₂ H ₅	Cl ⁻
T-13	p-OCH ₃	H	p-isoC ₅ H ₇	Cl ⁻
T-14	H	H	p-nC ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻
T-15	p-nC ₁₂ H ₂₅	H	p-nC ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻
T-16	H	p-NH ₂	H	Cl ⁻
T-17	p-NH ₂	H	H	Cl ⁻
T-18	p-CH ₃	H	p-CH ₃	ClO ₄ ⁻

[0044] According to a well-known approach, it can compound easily, for example, the above-mentioned 4th class onium compound is the above-mentioned tetrazolium compound. Chemical Reviews 55 An approach given in p.335-483 can be done in reference.

[0045] About 1x10⁻⁸-1 mol per one mol of silver halides of additions of these 4th class onium compound is 1x10⁻⁷ to 1xten - one mol preferably. These can be added in sensitive material at the stage of the arbitration from the time of silver halide particle formation to spreading.

[0046] The 4th class onium compound may be used independently, or two or more sorts may be suitably used together, and may be used for it. Moreover, although you may add in what kind of layer in the configuration layer of sensitive material, even if there are few configuration layers of the side which has a silver halide emulsion layer preferably, one layer adds to a silver halide emulsion layer and/or its adjacent layer further.

[0047] The halogen presentation of the silver halide emulsion used for the sensitive material

concerning this invention has the silver chloride content beyond 60 mol %. The silver halide emulsion which consists of a presentation of the salt iodine silver bromide or the silver chloride containing the silver chlorobromide which contains the silver chloride beyond 60 mol % preferably, and the silver chloride beyond 60 mol % is used.

[0048] As for the mean particle diameter of a silver halide, it is desirable that it is 0.6 micrometers or less, and its 0.5-0.05 micrometers are especially desirable. In the case of that a particle is spherical or the particle which can be approximated to a ball, particle size means a particle diameter here. When a particle is a cube, it converts into a ball, and let the diameter of sphere be particle size. About the detail of the approach of asking for mean particle diameter, it is :The written by C.E.KMees&T.H.James. theory of the photographic What is necessary is just to refer to process, the 3rd edition, and 36-43 pages (1966McMillan Co. **).

[0049] the configuration of a silver halide particle -- a limit -- there is nothing -- the shape of the shape of the shape of plate-like, a globular shape, and a cube, and 14 face pieces, and a regular octahedron, and others -- which configuration is sufficient. Moreover, the narrower one of grain-size distribution is desirable, and it is especially desirable within **40% of grain size of average grain size. [of the so-called mono dispersion emulsion of a total particle number into which it goes 95% of desirably 90%]

[0050] the plate-like particle which makes a principal plane the field which has more than silver chloride 90 mol % among the above-mentioned plate-like particles (100) -- it can use -- these -- U.S. Pat. No. 5,264,337 -- said -- No. 5,314,798 -- said -- it is indicated by No. 5,320,958 etc. and the target plate-like particle can be obtained easily.

[0051] As for a silver halide emulsion, in this invention, it is desirable to contain at least one sort of metals chosen from VIII group transition metals and a rhenium. They are a rhodium, a ruthenium, or an osmium preferably for iridium, a rhodium, a ruthenium, an osmium, etc. to be mentioned as VIII group transition metals, and promote high contrast-ization. Moreover, in order to perform high-speed exposure by the light source like laser light, iridium is used preferably. When adding in a particle, coordination can be carried out to a metal combining a halogen, carbonyl, nitrosyl, thio nitrosyl, an amine, cyanogen, thiocyanogen, ammonia, TERURO cyanogen, seleno cyanogen, dipyrityl, TORIPIRIJIRU, phenanthroline, or these compounds.

[0052] It can express like $K_2 [RuCl_6]$, $2 (NH_4) [RuCl_6]$, $K_2 [Ru(NO) Cl_4 (SCN)]$, and $K_2 [RuCl_5 (H_2O)]$ as these examples. Moreover, the part of Ru can be replaced and expressed to Rh, Os, and Ir.

[0053] Although these metals can be added at the time of the arbitration of a before [from silver halide particle formation / spreading], it is during silver halide particle formation preferably at the physical aging and/or chemical-ripening time. Furthermore, adding during silver halide particle formation is desirable preferably. the approach and core shell structure which distribute homogeneity in a particle as an addition location -- carrying out -- the core section -- or there is the approach of carrying out many localization in the shell section.

[0054] As for these transition metals, it is desirable to add in ten - ten mols - ten - two mols per one mol of silver halides, and it is the range of ten - eight mols - ten - three mols more preferably. Furthermore, metal salts, such as zinc, lead, a thallium, a rhenium, palladium, and platinum, etc. can also be made to live together at the time of physical aging and chemical ripening.

[0055] As for a silver halide emulsion, it is desirable that chemical sensitization is carried out. As the approach of chemical sensitization, sulfur sensitization, selenium sensitization, tellurium sensitization, reduction sensitization, and a noble-metals sensitization method are learned, and these all may be used independently or you may use together again. Although a well-known sulfur sensitization agent can be used as a sulfur sensitization agent, as a desirable sulfur sensitization agent, thiourea, others and various sulfur compounds, for example, a thiosulfate, rhodanine, a polysulfide compound, etc. can be used. [sulfur compound / which is contained in gelatin] A well-known selenium sensitizer can be used as a selenium sensitizer. As a noble-metals sensitizer, a gold compound, a platinum compound, a palladium compound, etc. can be used preferably. A gold compound is more desirable also in it.

[0056] The combination which uses these chemical sensitizers together has the combination of for example, a sulfur sensitization agent and a noble-metals sensitizer, the combination of a selenium

sensitizer and a noble-metals sensitizer, the combination of a reduction sensitization agent and a noble-metals sensitizer, etc. In this invention, it is desirable to add and carry out sensitization of at least one sort of gold compounds.

[0057] Although these chemical sensitizers can be added at the stage of the arbitration of preparation of a silver halide emulsion, it is added preferably from after silver halide particle formation before spreading. As for the addition of a chemical sensitizer, it is desirable respectively to add in ten - nine to ten - three mols. [per one mol of silver halides] When using a gold compound, it is desirable to carry out mol addition 0.1 to 1 time to a VIII group transition-metals salt and a rhenium metal salt.

[0058] A silver halide emulsion can carry out spectral sensitization to desired wavelength with sensitizing dye. Cyanine dye, merocyanine coloring matter, compound cyanine dye, compound merocyanine coloring matter, Jolo Pau Ra cyanine dye, a hemicyanine dye, styryl coloring matter, and hemi oxo-Norian coloring matter are included by the sensitizing dye which can be used. Although these sensitizing dye may be used independently, those combination may be used and the combination of sensitizing dye is often especially used for the purpose of a strong color sensitizing.

[0059] The compound known as fogging inhibitors or stabilizers various for the purpose which fogging under a production process, preservation, or photographic processing is prevented [purpose], or stabilizes the photograph engine performance can be added to the sensitive material concerning this invention.

[0060] Surfactants various for the purpose, such as an inorganic or organic hardening agent, a spreading assistant, electrification prevention, slipping nature amelioration, emulsification distribution, adhesion prevention, and photograph property amelioration, may be used for a photosensitive emulsion layer and/or a nonphotosensitivity hydrophilic colloid layer.

[0061] Although it is advantageous to use gelatin as the binder or protective colloid of a photographic emulsion, the other hydrophilic colloid can also be used. For example, a gelatin derivative, the graft polymer of gelatin and other macromolecules, Protein, such as albumin and casein; Hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, **** cellulose, such as cellulose sulfates, sodium alginate, Sugar derivatives, such as a starch derivative; Polyvinyl alcohol, a polyvinyl alcohol partial acetal, Singles, such as Polly N-vinyl pyrrolidone, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polyacrylamide, polyvinyl imidazole, and a polyvinyl pyrazole, or the synthetic hydrophilic-property high polymer of the variety like a copolymer can be used.

[0062] As gelatin, acid-treatment gelatin besides liming gelatin may be used, and gelatin hydrolyzate and a gelatin enzyme decomposition product can also be used.

[0063] the photographic emulsion used for this invention -- the purposes, such as amelioration of dimension stability, -- water -- the distributed object of insoluble or a poorly soluble composition polymer can be included.

[0064] As for the sensitive material concerning this invention, it is desirable to have at least one-layer conductive layer on a base material. There are an approach of forming using a water-soluble conductive polymer and a hydrophobic polymer curing agent as a typical approach of forming a conductive layer and the approach of forming using a metallic oxide. About these approaches, an approach given in JP,3-265842,A can be used, for example.

[0065] 250% or less, 30% or more, if the swelling percentages of the sensitive material processed by this invention are 180% or less and 50% or more preferably, they can demonstrate the effectiveness of this invention further. A swelling percentage here carries out incubation processing of the sensitive material for three days by 38-degree-C50%RH, measures the thickness (d0) of a hydrophilic colloid layer, is immersed in 21-degree C distilled water for 3 minutes in this sensitive material, and expresses the rate of the swelling from the thickness which measured and swelled the thickness (d) of a hydrophilic colloid layer again. That is, it is swelling percentage = $(d-d0) / d \times 100$.

[0066] A silver halide emulsion and a backing layer can be made to contain further various kinds of chemical sensitizers, a color tone agent, a hardening agent, a surface active agent, a thickener, a plasticizer, a slide agent, a development restrainer, an ultraviolet ray absorbent, an anti-irradiation pigment, heavy metal, a mat agent, etc. by various kinds of approaches. Moreover, a silver halide emulsion and a backing layer can be made to contain polymeric latex.

[0067] the base material used for sensitive material -- permeability and impermeability -- although which thing may be used, a desirable penetrable plastics base material is good. The base material

which consists of polyethylene compounds (for example, polyethylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, etc.), a triacetate compound, a polystyrene (for example, triacetate cellulose etc.) compound, etc. is used for a plastics base material. Especially the base material (it omits Following SPS) that consists of an oriented film which consists of a constituent which contains also in it the styrene system polymer or it which has a polyethylene terephthalate film and syndiotactic structure is desirable.

[0068] the homopolymer by which SPS is constituted from an SPS unit in which the configuration unit has syndiotactic stereoregularity -- it is -- small quantity, for example, less than [20 mol %], -- less than [10 mol %] and SPS in which reforming was carried out still more preferably by the 2nd component not more than 5 mol % are also contained preferably. What contains polar vinyl monomers, such as diene monomers, such as olefin monomers, such as ethylene, a propylene, a butene, and a hexene, a butadiene, and an isoprene, an annular olefin monomer, an annular diene monomer, a methyl methacrylate, a maleic anhydride, and acrylonitrile, etc. as the 2nd component is mentioned.

[0069] 50 micrometers - 250 micrometers are 70 micrometers - 200 micrometers especially preferably preferably as thickness of a base material.

[0070] In this invention, it is desirable to make the compound indicated below contain in the configuration layer of silver halide photosensitive material.

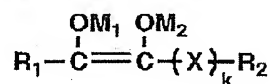
[0071] (1) An acid radical Compound JP,62-237445,A 292 which it has (8) Page left lower column 11 line -309 (25) The compound of a page lower right column [of the 3rd line] publication (2) Acid polymer JP,6-186659,A (10) Page [0036] - (17) A compound given in a page [0062] (3) Sensitizing dye JP,5-224330,A (3) Page [0017] - (13) Compound JP,6-337492,A [given in a page [0040] / given in a compound JP,6-194771,A (11) page [0042] - (22) page [0094]] given in a compound JP,6-242533,A (2) page [0015] - (8) page [0034] (3) Page [0012] - (34) A compound [given in a page [0056] / given in a compound JP,6-337494,A (4) page [0013] - (14) page [0039]] given in a compound (4) strong color-sensitizer JP,6-347938,A (3) page [0011] - (16) page [0066] (5) Hydrazine derivative and about the additive of the compound above-mentioned the compound (6) redox compound JP,4-245243,A 235 (7) page given in a nucleating accelerator JP,7-128814,A (8) page [0028] - (23) page [0079] - given in 250 (22) page, and other well-known additives RDN0.17643 [for example,] (December, 1978) -- said -- No.18716 (November, 1979) -- and -- said -- the compound indicated by No.308119 (December, 1989) is mentioned.

[0072] <<processing>> In this invention, an ascorbic acid or its derivative contains in a developer, and pH of a developer is stable 8.5-stable 10. The compound chosen out of general formula [following] (A) Reaching (A-a) as an ascorbic acid or its derivative is used preferably.

[0073]

[Formula 16]

一般式(A)



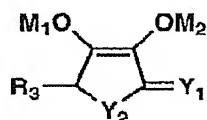
[0074] R1 and R2 may express an alkyl group, the amino group, an alkoxy group, or an alkylthio group respectively among a formula, and these may have a substituent, and R1 and R2 may join together mutually, and a ring may be formed. k expresses 0 or 1 and X expresses -CO- or -CS- at the time of k= 1. M1 and M2 express a hydrogen atom or alkali metal respectively.

[0075] In the compound shown by said general formula (A), the compound shown by the following general formula (A-a) in which R1 and R2 joined together mutually, and they formed the ring is desirable.

[0076]

[Formula 17]

一般式(A-a)



[0077] the inside of a formula, and R3 -- a hydrogen atom -- a permutation or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, the amino group, an alkoxy group or a sulfonic group, a carboxyl group, an amide group, and a sulfonamide radical are expressed, respectively, Y1 expresses O or S, and Y2 expresses O, S, or NR4. R4 expresses a permutation, an unsubstituted alkyl group, or an aryl group, respectively. M1 and M2 express a hydrogen atom or alkali metal respectively.

[0078] As an alkyl group in a general formula (A) or a general formula (A-a) A low-grade alkyl group is desirable, for example, is an alkyl group of carbon numbers 1-5. The amino group permuted by non-permuted the amino group or a low-grade alkyl group as an amino group is desirable. As an alkoxy group, a lower alkoxy group is desirable and is a phenyl group or a naphthyl group preferably as an aryl group. These radicals may have the substituent and are mentioned as a radical which can be permuted as a substituent with desirable hydroxyl, halogen atom, alkoxy group, sulfonic group, carboxyl group, amide group, sulfonamide radical, etc.

[0079] Although the example of a concrete compound expressed with a general formula (A) or a general formula (A-a) is shown below, it is not limited to these.

[0080]

[Formula 18]

一般式(A)

化合物 No.	X	R ₁	R ₂	M ₁	M ₂
A-1	- (k=0)	HOCH ₂ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-2	- (k=0)	CH ₃ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-3	- (k=0)	HOCH ₂ -CH-CH- OH OH	-CH ₃	H	H
A-4	- (k=0)	CH ₃ -CH-CH- OH OH	-CH ₃	H	H
A-5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HOCH ₂ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	CH ₃ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-7	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HOCH ₂ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-8	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	CH ₃ -CH-CH- OH OH	-OH	H	H
A-9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH ₂ -	-OH	Na	H
A-10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH ₂ -	-CH ₃	H	H
A-11	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH ₂ -	-C ₂ H ₅	H	H
A-12	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH ₂ -	-C ₂ H ₄ OH	H	Na

[0081]

[Formula 19]

一般式(A-a)

化合物No.	Y ₁	Y ₂	R ₃	M ₁	M ₂
A-13	O	O	H	H	H
A-14	O	O	CH ₃	H	H
A-15	O	O	CH ₂ OH	H	H
A-16	O	O	CH ₃ -CH- OH	H	H
A-17	O	O	HOCH ₂ -CH- OH	H	H
A-18	O	O	HOCH-CH- OH	Na	H
A-19	O	O	HOOCCH ₂ -CH- OH	H	Na
A-20	S	O	H	Na	H
A-21	S	O	CH ₃ -CH- OH	H	H
A-22	S	O	HOCH ₂ -CH- OH	H	H
A-23	O	NCH ₃	H	H	H
A-24	O	NH	HOCH ₂ -CH- OH	H	K
A-25	O	S	H	H	H
A-26	O	S	HOCH ₂ -CH- OH	H	H
A-27	O	S	CH ₃ -CH- OH	H	H
A-28	S	S	H	H	H
A-29	S	S	HOCH ₂ -CH- OH	H	H
A-30	S	S	H	H	H

[0082] Typically, these compounds are derivatives guided from an ascorbic acid or erythorbic acid, its salt, or them, can come to hand as a commercial item, or can be easily compounded with a well-known synthesis method.

[0083] It combines with the above-mentioned ascorbic acid or the developing agent of erythorbic acid. 3-pyrazolidone (for example, 1-phenyl-3-pyrazolidone and 1-phenyl-4-methyl-3-pyrazolidone -) The 1-phenyl -4, 4-dimethyl-3-pyrazolidone, 1-phenyl-4-ethyl-3-pyrazolidone, 1-phenyl-5-methyl-3-pyrazolidone etc. and aminophenols (for example, ortho aminophenol --) para aminophenol, N-methyl-ortho aminophenol, N-methyl-para aminophenol, 2, and 4-diaminophenol etc. -- etc. -- it is desirable to use an auxiliary developer. In this case, as for the developing agent of 3-pyrazolidone and aminophenols, it is desirable to be used in the amount of 0.001-1.4 mols per 1l. of developers. Moreover, the amount of an ascorbic acid or the erythorbic acid used is about 0.05-1 mol per 1l. of developers.

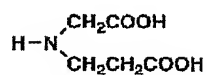
[0084] As for polyhydroxy benzenes, such as hydroquinone and methyl hydroquinone, in this invention, it is desirable not to use substantially from a viewpoint of an environment and the engine performance.

[0085] Although the example of a compound expressed with a general formula (1) or (2) is shown below, it is not limited to these.

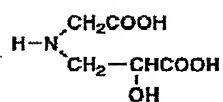
[0086]

[Formula 20]

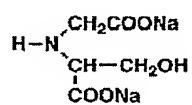
1-1



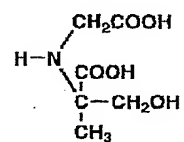
1-2



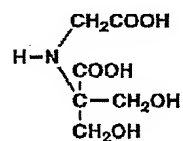
1-3



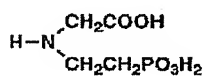
1-4



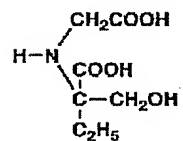
1-5



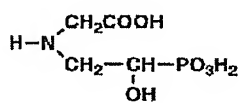
1-6



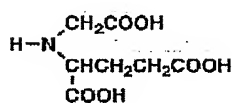
1-7



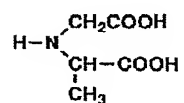
1-8



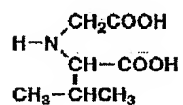
1-9



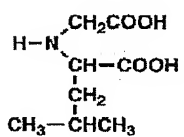
1-10



1-11



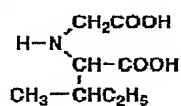
1-12



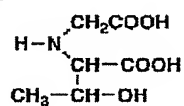
[0087]

[Formula 21]

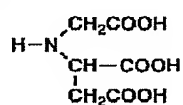
1-13



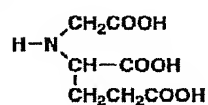
1-14



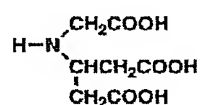
1-15



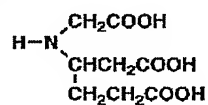
1-16



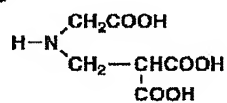
1-17



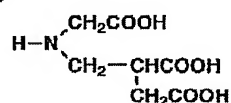
1-18



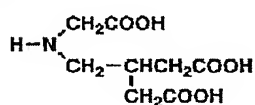
1-19



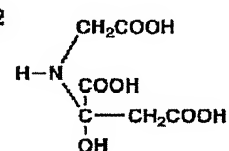
1-20



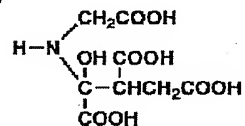
1-21



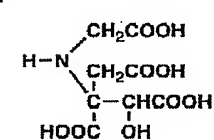
1-22



1-23

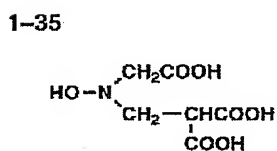
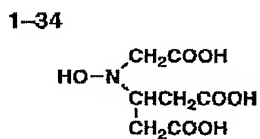
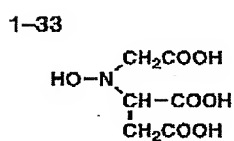
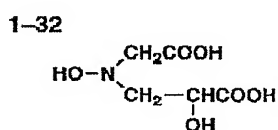
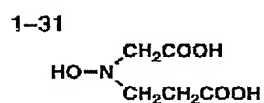
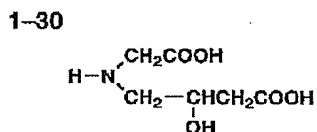
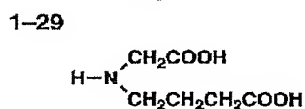
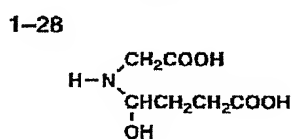
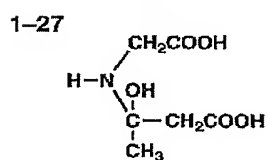
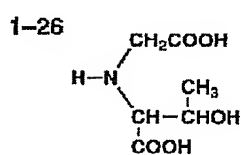
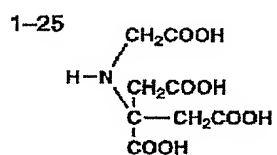


1-24



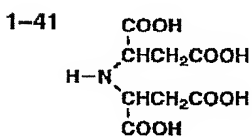
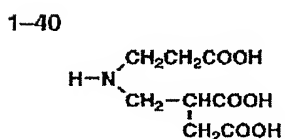
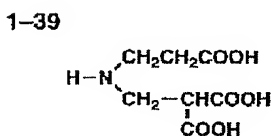
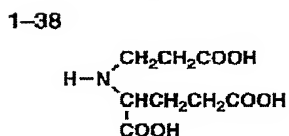
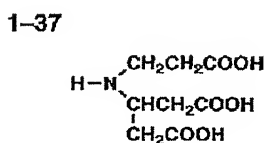
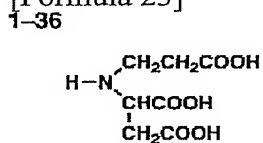
[0088]

[Formula 22]



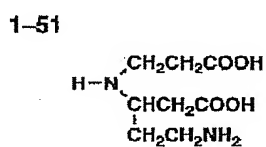
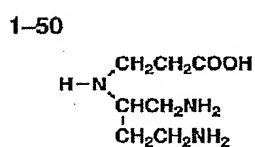
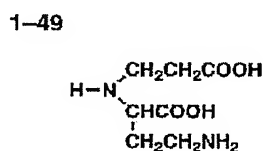
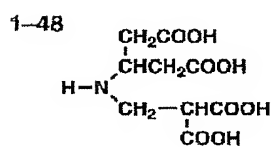
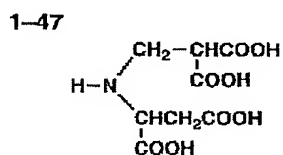
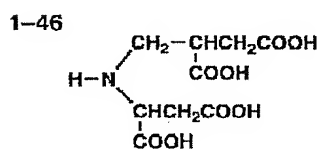
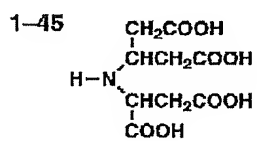
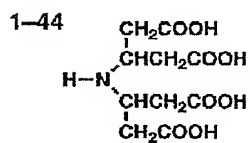
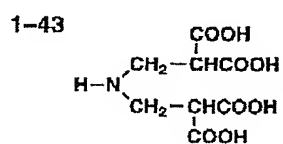
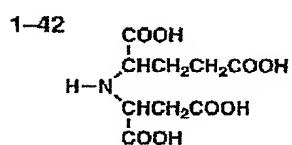
[0089]

[Formula 23]



[0090]

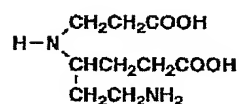
[Formula 24]



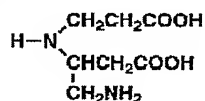
[0091]

[Formula 25]

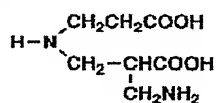
1-52



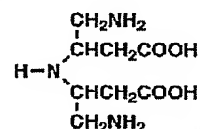
1-53



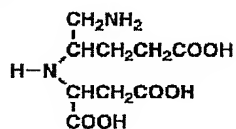
1-54



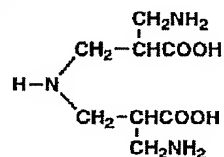
1-55



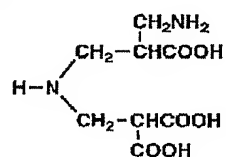
1-56



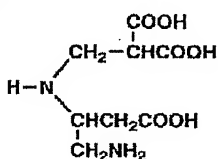
1-57



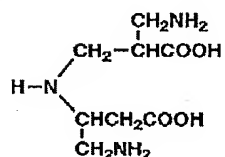
1-58



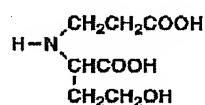
1-59



1-60



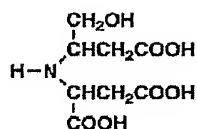
1-61



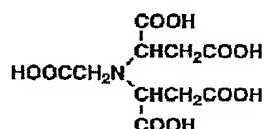
[0092]

[Formula 26]

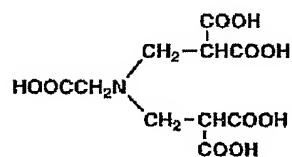
1-62



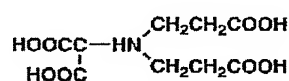
1-63



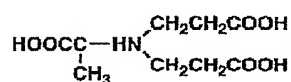
1-64



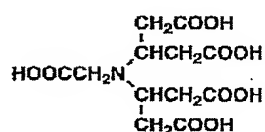
1-65



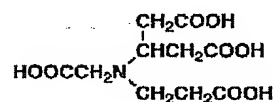
1-66



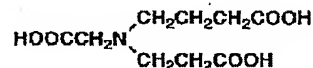
1-67



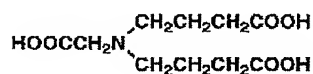
1-68



1-69



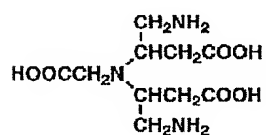
1-70



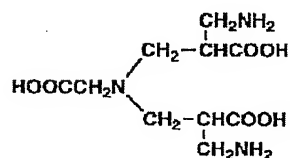
[0093]

[Formula 27]

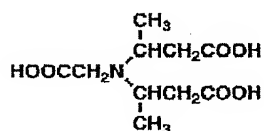
1-71



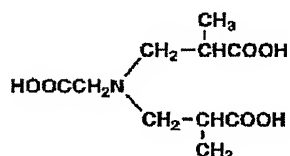
1-72



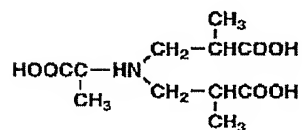
1-73



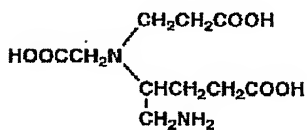
1-74



1-75



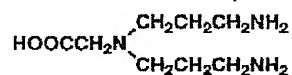
1-76



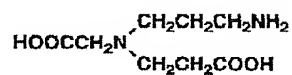
[0094]

[Formula 28]

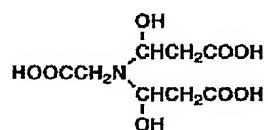
1-77



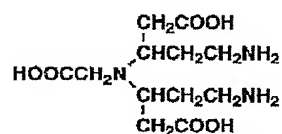
1-78



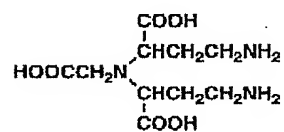
1-79



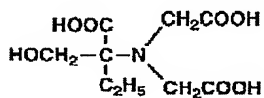
1-80



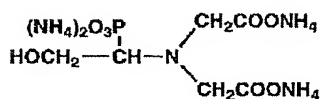
1-81



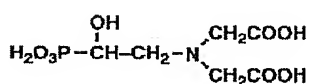
1-82



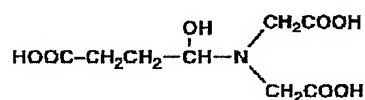
1-83



1-84



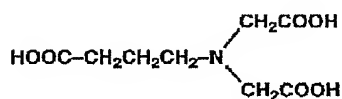
1-85



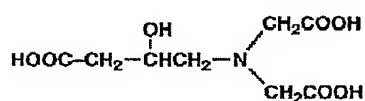
[0095]

[Formula 29]

1-86

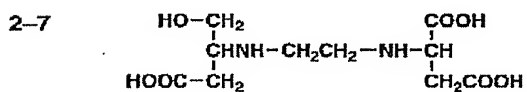
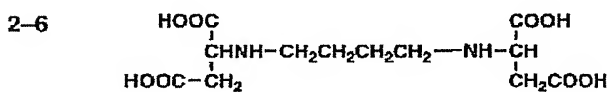
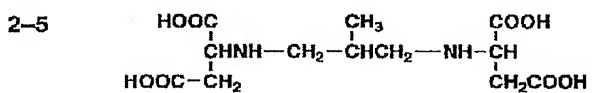
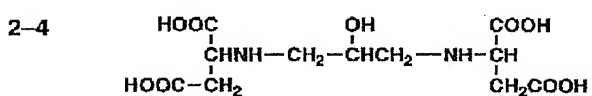
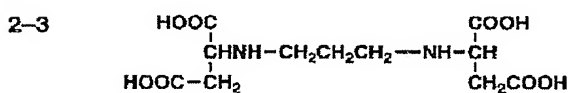
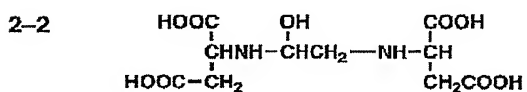
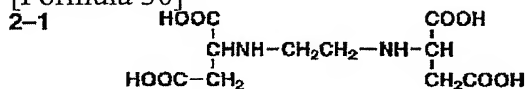


1-87



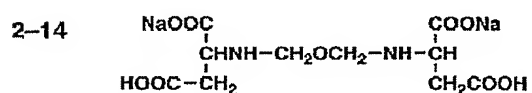
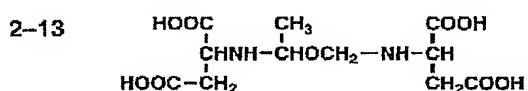
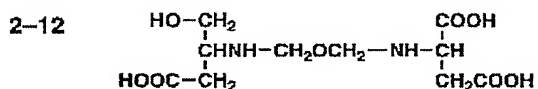
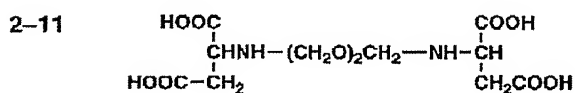
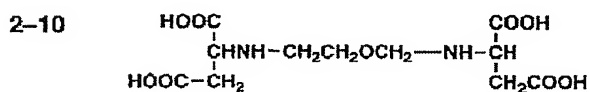
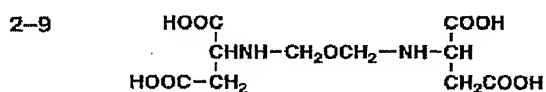
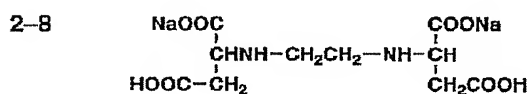
[0096]

[Formula 30]



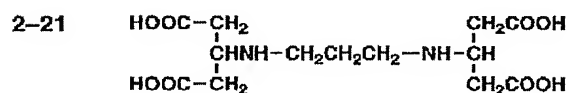
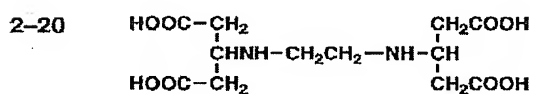
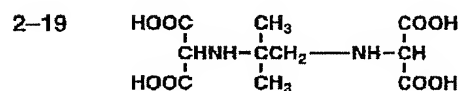
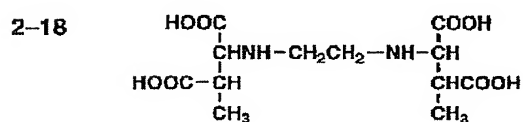
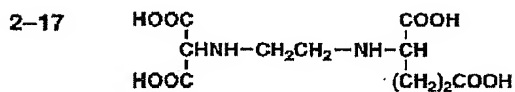
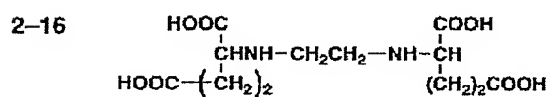
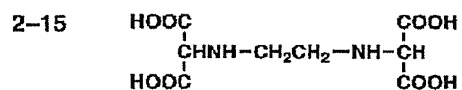
[0097]

[Formula 31]



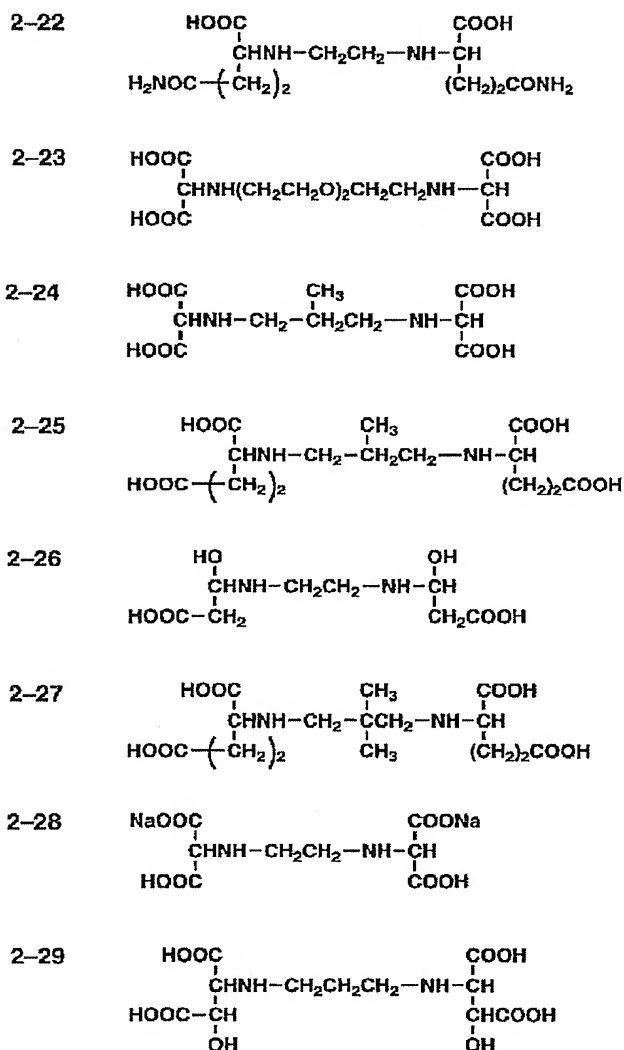
[0098]

[Formula 32]



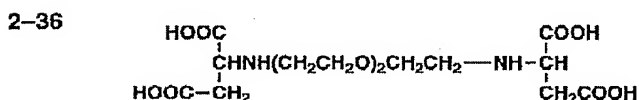
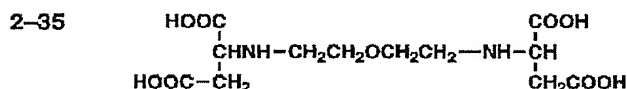
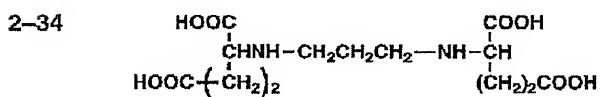
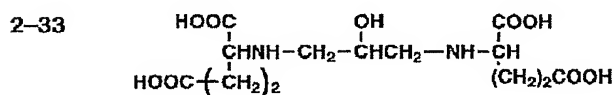
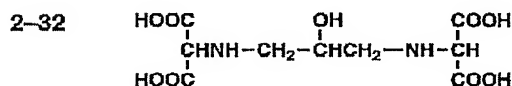
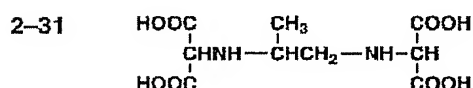
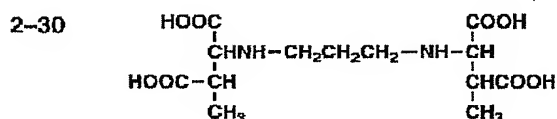
[0099]

[Formula 33]



[0100]

[Formula 34]



[0101] The description of a compound expressed with a general formula (1) or (2) is biodegradability. As for these, it is desirable to use by 10-6 to ten - one mol per 1l. of developers.

[0102] It is desirable to add the compound which is the lower amount of development supplements in this invention, and is expressed with the following general formula (S) in a developer in order to perform quick processing.

[0103] General formula (S) The inside Z1 of Z1-SM1 type is an alkyl group, an aromatic series radical, or a heterocycle radical. hydroxyl, -SO₃M₂ set, and two -COOM(s) (here -- M₂ -- a hydrogen atom --) Express the ammonium ion which is not permuted [an alkali-metal atom, a permutation, or]. What is permuted by the substituent which has at least one chosen from the group which consists of an ammonio radical which is not permuted [the amino group which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or], or at least one chosen from this group is expressed. M1 expresses the amidino group (this may form the halide acid salt or the sulfonate) which is not permuted [a hydrogen atom, an alkali-metal atom, a permutation, or].

[0104] Moreover, in the general formula (S), preferably, the alkyl group expressed with Z1 is especially the thing of carbon numbers 1-30, is the straight chain of carbon numbers 2-20, branching, or an annular alkyl group, and may have the substituent other than the above-mentioned substituent. The aromatic series radical expressed with Z1 is the thing of the monocycle of carbon numbers 6-32, or the condensed ring preferably, and may have the substituent other than the above-mentioned substituent. The heterocycle radical expressed with Z1 is the monocycle or the condensed ring of carbon numbers 1-32 preferably, are 5 which has the hetero atom chosen independently of from among nitrogen, oxygen, and sulfur in [1-6] one ring, or 6 membered-rings, and may have the substituent other than the above. However, when a heterocycle radical is tetrazole, it does not have

as a substituent the naphthyl group which is not permuted [a permutation or]. It is the compound whose Z1 is the heterocycle radical which has two or more nitrogen atoms preferably among the compounds expressed with a general formula (S).

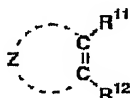
[0105] It is 20 or less carbon number preferably as an ammonio radical, and has as a substituent the phenyl group which is not permuted [the straight chain which is not permuted / a permutation or /, branching or annular alkyl groups (a methyl group, an ethyl group, benzyl, an ethoxy propyl group, cyclohexyl radical, etc.), a permutation, or] and a naphthyl group.

[0106] Furthermore, a still more desirable thing is a compound expressed with the following general formula (S-a) among the compounds expressed with a general formula (S).

[0107]

[Formula 35]

一般式(S-a)

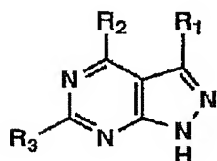


[0108] 5 member heterocycle of the partial saturation in which Z has a nitrogen atom among a formula or 6 member heterocycle (a pyrrole ring, an imidazole ring, and a pyrazole ring --) It is a radical required to form a pyrimidine ring, a pyridazine ring, a pyrazine ring, etc. It is the compound which has at least one -SM1 or a thione radical, and has at least one substituent chosen from the group which consists of an ammonio radical which is not permuted [the amino group which is not permuted / hydroxyl, -COOM1, -SO3M1, a permutation, or /, a permutation, or]. R11 and R12 among a formula A hydrogen atom, one -SM, a halogen atom, an alkyl group (what has a substituent is included), An alkoxy group (what has a substituent is included), hydroxyl, -COOM1, -SO3M1, an alkenyl radical (what has a substituent is included), It is the amino group (what has a substituent is included), a carbamoyl group (what has a substituent is included), and a phenyl group (what has a substituent is included), and a ring may be formed by R11 and R12. As a ring which can be formed, it is a five-membered ring or six membered-rings, and is nitrogen-containing heterocycle preferably. M1 is the same as M1 defined by the compound expressed with said general formula (S). Preferably, Z is a radical which forms the heterocycle compound containing two or more nitrogen atoms, may have substituents other than aforementioned -SM1 or a thione radical, and is a halogen atom (for example, a fluorine, chlorine, a bromine) and a low-grade alkyl group (what has a substituent is included.) as this substituent. a with a carbon numbers [, such as a methyl group and an ethyl group,] of five or less thing is desirable -- a lower alkoxy group (what has a substituent is included.) a with a carbon numbers [, such as methoxy and ethoxy ** butoxy,] of five or less thing is desirable -- a low-grade alkenyl radical (what has a substituent is included.) A with a carbon number of five or less thing is desirable. A carbamoyl group, a phenyl group, etc. are mentioned. Furthermore, especially the compound expressed with F from the following general formula A in a general formula (S-a) is desirable.

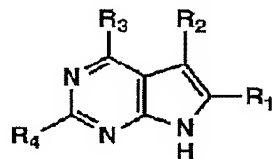
[0109]

[Formula 36]

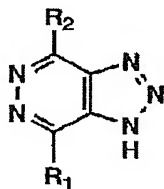
一般式A



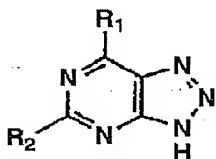
一般式B



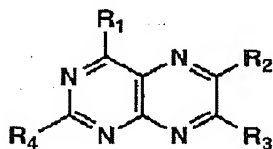
一般式C



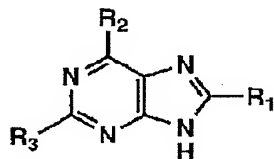
一般式D



一般式E



一般式F

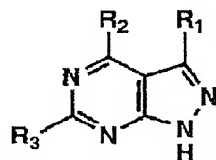


[0110] The inside of a formula, and R1, R2, R3 and R4 are a hydrogen atom, -SM1, a halogen atom, and a low-grade alkyl group (what has a substituent is included.) respectively. a with a carbon numbers [, such as a methyl group and an ethyl group,] of five or less thing is desirable -- a lower alkoxy group (what has a substituent is included.) a with a carbon number of five or less thing is desirable -- a hydroxy group, -COOM2, -SO3M3, and a low-grade alkenyl radical (what has a substituent is included.) A with a carbon number of five or less thing is desirable. It is the amino group, a carbamoyl group, and a phenyl group, and at least one is -SM1. M1, M2, and M3 express a hydrogen atom, an alkali-metal atom, or ammonium respectively, may be the same or may differ. especially -- substituents other than -SM1 -- carrying out -- it is desirable to have water-soluble radicals, such as a hydroxy group, -COOM2, -SO3M3, and an amino group. The amino group expressed with R1, R2, R3, and R4 expresses a permutation or the unsubstituted amino group, and is a low-grade alkyl group as a desirable substituent. As ammonium, it is a permutation or unsubstituted ammonium, and is desirable unsubstituted ammonium.

[0111] Although the example of a compound expressed with a general formula (S) below is shown, it is not limited to these.

[0112]

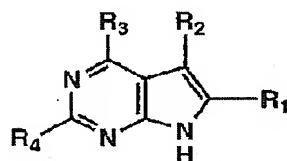
[Formula 37]



	R ₁	R ₂	R ₃
S-1	H	OH	SH
S-2	H	SH	OH
S-3	OH	H	SH
S-4	OH	H	SH
S-5	H	NH ₂	SH
S-6	H	SK	SO ₃ K
S-7	COOH	H	SH

[0113]

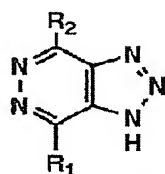
[Formula 38]



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
S-8	H	H	OH	SH
S-9	Cl	H	NH ₂	SH
S-10	SH	H	NH ₂	H
S-11	H	H	COOH	SH
S-12	OH	H	H	SH
S-13	H	H	OH	SH
S-14	SH	H	SH	SO ₃ H

[0114]

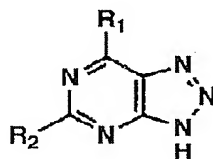
[Formula 39]



	R ₁	R ₂
S-15	SH	OH
S-16	NH ₂	SH
S-17	SH	COOH
S-18	SH	SO ₃ H
S-19	SH	OH

[0115]

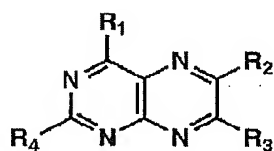
[Formula 40]



	R ₁	R ₂
S-20	SH	COOH
S-21	NH ₂	SH
S-22	SH	COOH
S-23	SH	SO ₃ H
S-24	SH	OH

[0116]

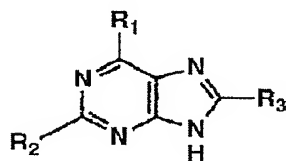
[Formula 41]



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
S-25	NH ₂	H	H	SH
S-26	COOH	H	SH	SH
S-27	OH	H	H	SH
S-28	H	NH ₂	H	SH
S-29	SH	COOH	H	H
S-30	H	H	SO ₃ H	SH

[0117]

[Formula 42]



	R ₁	R ₂	R ₃
S-31	SH	OH	H
S-32	SH	H	COOH
S-33	H	OH	SH
S-34	SO ₃ H	SH	SH
S-35	H	SH	SO ₃ H
S-36	NH ₂	H	SH
S-37	NH ₂	SH	H
S-38	H	NH ₂	SNa
S-39	SH	NH ₂	H

[0118] As for the amount of the compound used expressed with a general formula (S), it is desirable in 11. of developers that it is 10⁻⁶ to ten - one mol, and it is desirable to it that it is further 10⁻⁵ to ten - two mols.

[0119] As the sulfite and metabisulfite which are used as preservatives, there are a sodium sulfite, potassium sulfite, ammonium sulfite, sodium metabisulfite, etc. 0.05 mols /or more of sulfites are preferably used byl. in 0.1 mols /or morel.

[0120] To a developer, it is desirable that alkali chemicals (a sodium hydroxide, potassium hydroxide, etc.) and buffers for pH (for example, a carbonate, phosphate, borate, boric acid, an acetic acid, citric acid, alkanolamine, etc.) are added. As a buffer for pH, a carbonate is desirable, 0.5 mols or more perl. 2.5 mols or less are desirable still more desirable, and the 0.75-mol or more range of the addition is 1.5 mols or less. moreover, the need -- a dissolution assistant (for example, polyethylene glycols and those ester --) sensitizers (for example, the nonionic surface active agent containing polyoxyethylenes --), such as alkanolamine surface active agents, such as the fourth class ammonium compound, a defoaming agent, and a fogging inhibitor (for example, a potassium bromide --) The halogenide like a sodium bromide, nitro bends indazole, nitrobenzimidazole, Benzotriazol, benzothiazole, tetrazoles, and thiazoles chelating agents (for example, ethylenediaminetetraacetic acid or its alkali-metal salt --) other than the compound expressed with the general formula (1) concerning this invention, or (2) A nitrilotriacetic acid salt, polyphosphate, etc. can add accelerators (for example, compound given in U.S. Pat. No. 2,304,025 and JP,47-45541,B etc.), hardening agents (for example, glutaraldehyde or its bisulfite addition product etc.), or a defoaming agent. As for pH of a developer, it is desirable to be adjusted to ten or less [8.5 or more]. Furthermore, it is 9.9 or less or more 9.0 pH preferably.

[0121] It is desirable to be processed with the developer with which it was the lower amount of development supplements in this invention, and the development replenisher was prepared from the solid-state processing agent in order to perform quick processing.

[0122] You may be that in which one sort of solid-states with which the solid-state with which the component from which a solid-state processing agent constitutes a developer was fabricated by two or more sorts was said, and all development components contained it, or a solid-state can constitute a development component from two or more sorts here. In a solid-state processing agent, there are just at least one sort of solid-states fabricated from at least two or more sorts of compounds, and the simple substance matter is sufficient except the fabricated solid-state. As a desirable solid-state processing agent, they are the thing of the shape of powder created by the spray dry process, the

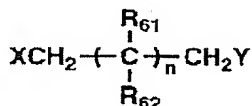
granularity (90% of grain size of a front particle is less than **40% of mean particle diameter especially the mean particle diameter of 0.1mm - 10mm) thing fabricated by the freeze-dry process and the granulation (extrusion granulation, flow tub granulation, rolling granulation), and the thing of the shape of a tablet by which compression molding was carried out. Especially a desirable gestalt is the thing of the shape of granulation and a tablet. A compound required for shaping of a binder, lubricant, etc. may also be included in a solid-state processing agent.

[0123] As a solid-state processing agent, what a processing agent component does not dance as powder at the time of the dissolution is desirable, and the solid-state processing agent which contains the compound of the following general formula [6] as lubricant for that purpose is desirable.

[0124]

[Formula 43]

一般式 [6]



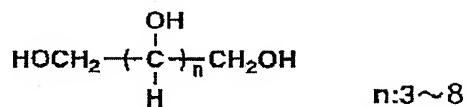
[0125] X and Y express a halogen atom, a hydroxyl group, a sulfonic group, and a carboxyl group among [type, and R61 and R62 express a hydrogen atom or a hydroxyl group. n expresses the integer of 3-10.]

As desirable structure of a general formula [6], it is the following general formula [6-a].

[0126]

[Formula 44]

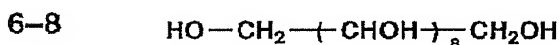
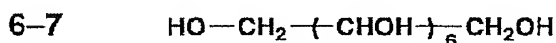
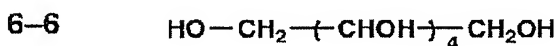
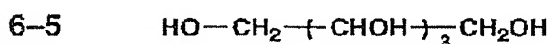
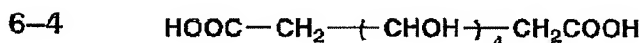
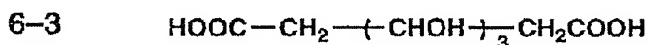
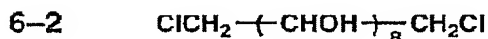
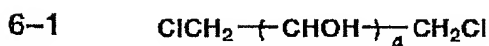
一般式 [6-a]



[0127] Although the example of a compound expressed with a general formula [6-a] below is given, a structural isomer exists in these compounds and they are included.

[0128]

[Formula 45]



[0129] The D-mannitol and the sorbitol of the structural isomer of [6-6] the above-mentioned compounds are desirable. the amount from which an addition becomes about 0.2-50g to 1l. of developers -- desirable -- 0.5-20g -- further -- they are 0.5-10g.

[0130] For reduction of the amount of waste fluid, it is desirable to process performing the development supplement of the constant rate proportional to the area of the sensitive material to process. 1m of sensitive material, the amount of development supplements has desirable 30-250ml per two, and is 30-200ml more preferably. Liquid and the solid-state processing agent from which the respectively same liquid as the developing-machine mother liquor in the tank of an auto-processor also differed are sufficient as a development replenisher. The amount of development supplements said here is the amount of supplements of each liquid in the case of supplying with the same liquid as a development mother liquor. It is the total quantity of each concentration liquid and water in the case of replacing development concentration liquid with the liquid diluted with water. It is the total quantity of the volume of each solid-state processing agent volume and water in the case of replacing a solid-state development agent with the liquid which dissolved with water, and is the total quantity of the volume of each solid-state processing agent volume and water in the case of filling up a solid-state development agent and water separately. When supplying with a solid-state processing agent, it is desirable to consider as the amount which totaled the volume of the solid-state processing agent directly supplied to the processing tub of an auto-processor and the volume of the supplement water added independently.

[0131] The temperature of a developer, a fixer, rinsing water, and a stabilizer has desirable 10-45 degrees C, and the temperature control of each may be carried out separately.

[0132] <<auto-processor>> In this invention, when processing using an auto-processor, it is desirable that all the processing times (time amount including all processes, such as Dryto dry -

development, fixing, bleaching, rinsing, stabilization, and desiccation) after the tip of sensitive material is inserted in an auto-processor until it is discharged from a desiccation zone are 10 - 80 seconds and further 15 - 60 seconds, when meeting the request of processing-time compaction. If all the processing times become less than 10 seconds, the satisfactory photograph engine performance may be obtained neither by desensitization nor bearish-ization. Moreover, in order to carry out running processing of a lot of the 100m two or more sensitive material at stability, as for developing time, it is desirable that it is 2 - 22 seconds.

[0133] in order to make the effectiveness of this invention discover notably -- heat transfer objects (60-130-degree C heating roller etc.) 60 degrees C [or more] or a radiation body (a tungsten --) 150 degrees C or more Carbon, Nichrome, the mixture of a zirconium dioxide, yttrium oxide, and a thorium oxide, An auto-processor with the zone dried by what make silicon carbide etc. carry out exoergic radiation through a direct current, or radiators, such as copper, stainless steel, nickel, and various ceramics, are made to transmit heat energy to it from a resistance heating element, and emits infrared radiation is desirable.

[0134] Said heating roller has that desirable by which the periphery section of the hollow roller made from aluminum is covered with silicone rubber, polyurethane, or Teflon. Moreover, as for the both ends of a heating roller, it is desirable for it to be arranged by the bearing of heat resistant resin (for example, trade name Lu Ron) inside a dryer part near the conveyance opening, and to be supported to revolve by the side attachment wall free [rotation] by it. Furthermore, it is desirable for a gear to fix in one edge of a heating roller, and to rotate in the conveyance direction with a driving means and a drive means of communication. It is desirable that the halogen heater connected to the temperature controller arranged by the auto-processor in the roller of a heating roller is inserted.

[0135] In addition, the auto-processor which adopts the approach indicated below in this invention and a device can be used preferably.

[0136] (1) deodorization equipment: -- JP,64-37560,A (2) page left upper column - (3) page left upper column (2) rinsing water playback depurator and equipment: -- a JP,6-250352,A (3) page "0011" - (8) page "0058"

(3) waste fluid art: -- rinse bath [between JP,2-64638,A (2) page left lower column - (5) page left lower column (4) developing bath and a fixing bath]: -- a JP,4-313749,A (18) page "0054" - (21) page "0065"

(5) water supplement approach: -- the silver recovery approach:JP,6-27623,A (4) page "0012" - (7) page "0071" of approach:JP,1-315745,A (2) page lower right column [which detects the temperature and humidity of the JP,1-281446,A (2) page left lower column - lower right column (6) open air, and controls the desiccation wind of an auto-processor] - (7) page lower right column and JP,2-108051,A (2) page left lower column - (3) page left lower column (7) fixing waste fluid.

[0137]

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained to a detail, the mode of this invention is not limited to this.

[0138] The reaction was performed for styrene in the example 1 <creation of base material> (composition of SPS) toluene 200 weight section for 96-degree-C 8 hours using 100 weight sections and triisobutylaluminum 56g and pentamethylcyclopentadienyl titanium TORIMETOKI side 234g. After carrying out decomposition removal of the catalyst by the methanol solution of a sodium hydroxide, a methanol washes 3 times, and it is 34 weight ***** about the target compound (SPS).

[0139] (Creation of an SPS film) Melting extrusion was performed in the shape of a film from the T die at 330 degrees C, quenching solidification of obtained SPS was carried out by cooling drum lifting, and the non-centrifugal film was obtained. After having performed the taking over rate of a cooling drum in two steps, carrying out the preheating of the unstretched film with a thickness of 1054 micrometers at 135 degrees C and carrying out vertical extension (3.1 times) at this time, horizontal extension (3.4 times) was carried out at 130 degrees C, and heat setting was performed at 250 more degrees C. Consequently, the bending elastic-modulus 2 and the biaxial oriented film with a thickness of 100 micrometers of 450kg/mm were obtained as a base material.

[0140] (Under coat of an SPS film) After carrying out silica vacuum evaporation, the undercoat which performed antistatic finish containing styrene-glycidyl acrylate and a tin-oxide particle was formed in both sides of the above-mentioned SPS film.

[0141] <Creation of sensitive material> (preparation of the silver halide emulsion A) 70 mol % and the remainder of silver chlorides prepared the silver chlorobromide core particle with an average thickness [of 0.05 micrometers] it is thin from a silver bromide, and an average diameter of 0.15 micrometers using coincidence alligation. 8xten - eight mol per one mol of silver of K₃RuCl(s)₆ were added at the time of core particle mixing. Coincidence alligation was used for this core particle, and shell was attached to it. 3xten - seven mol per one mol of silver of K₂IrCl(s)₆ were added at that time. The obtained emulsion was an emulsion of the salt iodine-silver-bromide (90 mol % and 0.2 mol [of iodine silver bromide] % and the remainder of silver chlorides consist of silver bromide) monotonous particle which has the field (100) with an average thickness [of 0.10 micrometers], and an average diameter of 0.25 micrometers of a core / shell mold mono dispersion (10% of coefficient of variation) as a principal plane. Subsequently, it desalted using derivatized gelatin G-8 (what permuted the amino group in gelatin by phenyl carbamyl) of a publication to the JP,2-280139,A 287 (3) page.

[0142] EAg(s) after demineralization were 190mv(s) at 50 degrees C. It is 4-hydroxy-6-methyl to the obtained emulsion. - Chemical ripening was performed until it added 3xten - six mols of inorganic sulfur and the highest sensibility came out at the temperature of 60 degrees C, after having added 1, 3, 3a, and 1xten - three mols per one mol of silver of 7-TETORAZA indenenes, having added the potassium bromide and the citric acid further, adjusting to pH5.6 and EAg123mV and adding 2xten - five mols of chloroauric acid.

[0143] After aging termination, 4-hydroxy-6-methyl - 3xten - four mols and gelatin were added [1, 3, 3a, and 7-TETORAZA indene] for 2xten - three mols per one mol of silver, and 1-phenyl-5-mercapto tetrazole.

[0144] (Preparation of the silver halide emulsion B) 60 mol % and 2.5 mol [of silver iodide] % and the remainder of silver chlorides prepared the salt iodine-silver-bromide core particle with an average thickness [of 0.05 micrometers] it is thin from a silver bromide, and an average diameter of 0.15 micrometers using coincidence alligation. 2xten - eight mol per one mol of silver of K₃Rh (H₂O) Br(s)₅ were added at the time of core particle mixing. Coincidence alligation was used for this core particle, and shell was attached. 3xten - seven mol per one mol of silver of K₂IrCl(s)₆ were added at that time.

[0145] The obtained emulsion was a salt iodine-silver-bromide (90 mol % and 0.5 mol [of iodine silver bromide] % and the remainder of silver chlorides consist of silver bromide) plate-like particle emulsion of a core / shell mold mono dispersion with an average thickness [of 0.10 micrometers], and an average diameter of 0.42 micrometers (10% of coefficient of variation). Subsequently, it desalted using derivatized gelatin G-8 (above). EAg after demineralization was 180mV at 50 degrees C.

[0146] It is 4-hydroxy-6-methyl to the obtained emulsion. - Add 1, 3, 3a, and 1xten - three mols per one mol of silver of 7-TETORAZA indenenes, add a potassium bromide and a citric acid further, and it adjusts to pH5.6 and EAg123mV. Chemical ripening was performed until it added 3xten - five mols of N, N, and N'-trimethyl-N'-heptafluoro selenourea and the highest sensibility came out at the temperature of 60 degrees C, after adding 2xten - five mols of chloroauric acid.

[0147] After [aging termination] 4-hydroxy-6-methyl - 3xten - four mols and gelatin were added [1, 3, 3a, and 7-TETORAZA indene] for 2xten - three mols per one mol of silver, and 1-phenyl-5-mercapto tetrazole.

[0148] (Preparation of the silver halide photosensitive material for printing platemaking scanners for the laser light sources) On one undercoat of the above-mentioned base material, the gelatin undercoat of the following formula 1 so that the amount of gelatin may become 0.5 g/m² So that silver content 1.5 g/m² and the amount of gelatin may become 0.5 g/m² about the silver halide emulsion layer 1 of the following formula 2 on it So that the amount of gelatin may furthermore be set to 0.3g/m² in the upper layer in the coating liquid of the following formula 3 as a middle protective layer Coincidence multistory spreading of the coating liquid of the following formula 5 was further carried out so that the amount of gelatin might become 0.6 g/m², so that silver content 1.4 g/m² and the amount of gelatin might furthermore become 0.4 g/m² in the upper layer about the silver halide emulsion layer 2 of formula 4. Moreover, on the undercoat of the opposite side, the sample was obtained on it by carrying out coincidence multistory spreading of the hydrophobic

polymer layer of the following formula 7 an emulsion layer side on it, further, so that the amount of gelatin may become 0.4 g/m² about the backing protective layer of the following formula 8 so that the amount of gelatin might be set to 0.6g/m² in the backing layer of the following formula 6.

[0149]

Formula 1 (gelatin undercoat presentation)

Gelatin 0.5 g/m² Solid-state distribution particle of color AD-1 (0.1 micrometers of mean diameters) 25 mg/m² Sodium polystyrene sulfonate 10 mg/m² S-1 (sodium-isoamyl-n-decyl sulfosuccinate)

The 0.4 mg/m² formula 2 (silver halide emulsion layer 1 presentation)

The silver halide emulsion A Be set to 1.5g of silver contents/, and m². Solid-state distribution particle of color AD-8 (0.1 micrometers of mean diameters) 20 mg/m² Cyclodextrin (hydrophilic polymer) 0.5g/m² Sensitizing dye d-1 5mg/m² Sensitizing dye d-2 5 mg/m² The 4th class onium compound Amount shown in Table 1 Redox compound : [RE-1] 20 mg/m² Compound e 100 mg/m² Latex polymer f 0.5 g/m² Hardening agent g 5 mg/m² S-1 0.7 mg/m² 2-mercapto-6-hydroxy pudding 5 mg/m² Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) 30 mg/m² Colloidal silica (mean particle diameter of 0.05 micrometers) 10mg/[m] 2 formula 3 (interlayer presentation)

Gelatin 0.3 g/m² S-1 2 mg/m² formula 4 (silver halide emulsion layer 2 presentation)

The silver halide emulsion B Become silver content 1.4 g/m². Sensitizing dye d-1 3mg/m² Sensitizing dye d-2 3 mg/m² Compound H-1 5 mg/m² Nucleating accelerator Nb-1 40 mg/m² 2-mercapto-6-hydroxy pudding 5 mg/m² EDTA 20 mg/m² Latex polymer f 0.5 g/m² S-1 1.7 mg/m² formula 5 (emulsion protective layer presentation)

Gelatin 0.6 g/m² The solid-state dispersing element of color AD-5 (mean particle diameter of 0.1 micrometers) 40 mg/m² S-1 12mg/m² Mat agent : [A mono dispersion silica with a mean particle diameter of 3.5 micrometers] 25 mg/m² Nucleating accelerator Na-1 40mg/m² 1, 3-vinyl sulfonyl-2-propanol 40 mg/m² Surfactant h 1 mg/m² Colloidal silica (mean particle diameter of 0.05 micrometers) 10 mg/m² hardening agent: K-1 30 mg/m² formula 6 (backing layer presentation)

Gelatin 0.6 g/m² S-1 5 mg/m² Latex polymer f 0.3g/m² Colloidal silica (mean particle diameter of 0.05 micrometers) 70mg/m² Sodium polystyrene sulfonate 20 mg/m² Compound i 100 mg/m² formula 7 (hydrophobic polymer layer presentation)

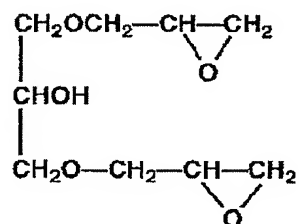
Latex (methyl methacrylate: acrylic-acid =97:3)

1.0 g/m² Hardening agent g 6 mg/m² formula 8 (backing protective layer)

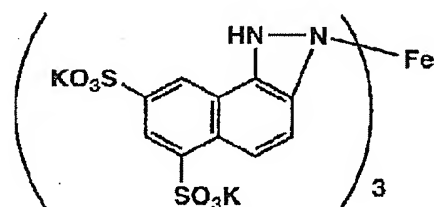
Gelatin 0.4g/m² Mat agent : [Mono dispersion polymethylmethacrylate of 5 micrometers of mean diameters] 50 mg/m² Sodium-G (2-ethylhexyl)-sulfosuccinate 10 mg/m² Surfactant h 1 mg/m² Color k 20 mg/m² HO(CH₂CH₂O)68H 50 mg/m² Hardening agent: K-1 20 mg/m² [0150]

[Formula 46]

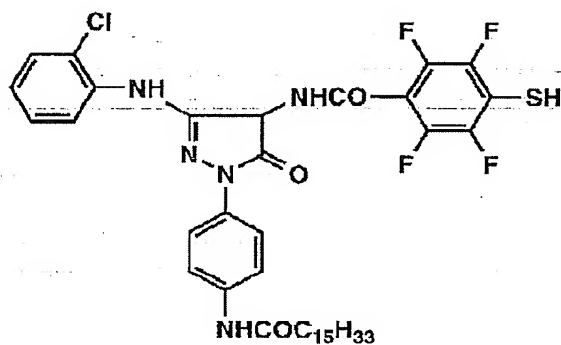
化合物 i



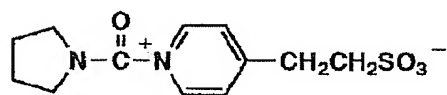
染料 k



RE-1



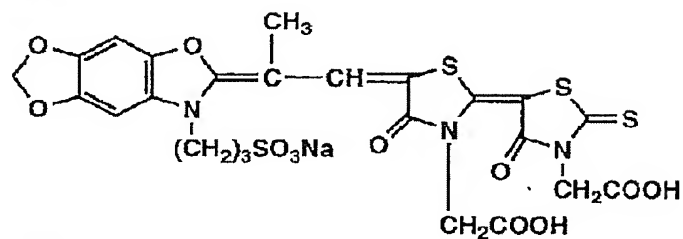
K-1



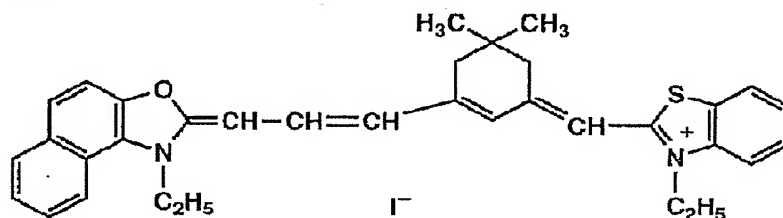
[0151]

[Formula 47]

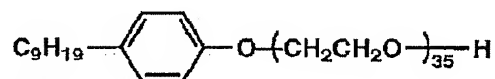
増感色素 d-1



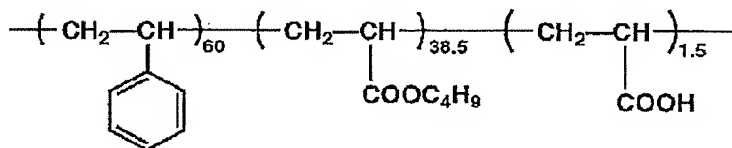
増感色素 d-2



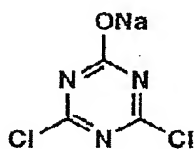
化合物 e



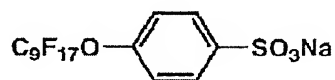
ラテックスポリマー f



硬膜剤 g



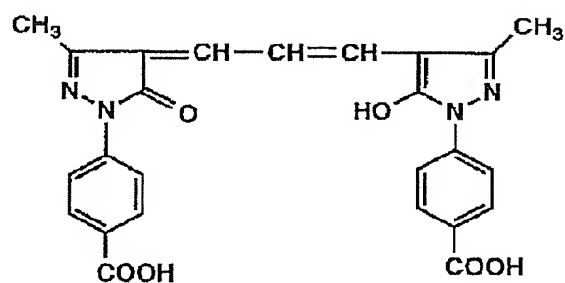
界面活性剤 h



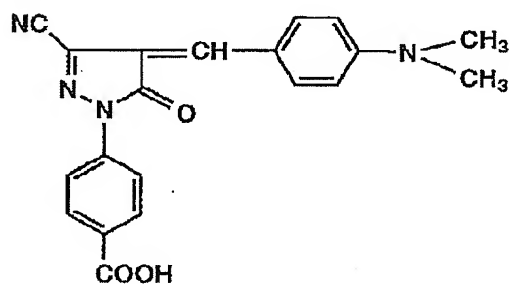
[0152]

[Formula 48]

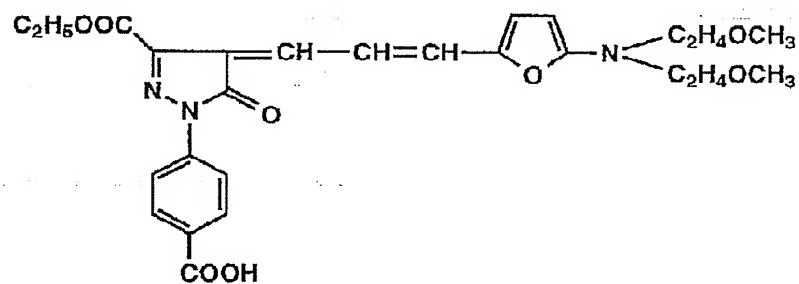
AD-1



AD-5



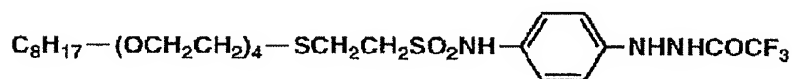
AD-8



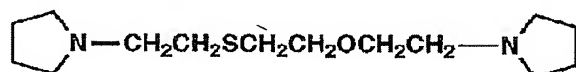
[0153]

[Formula 49]

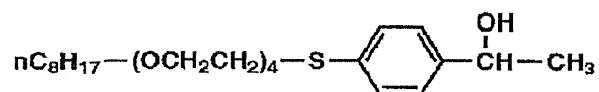
H-1



Na-1



Nb-1



[0154] In addition, the surface resistivity by the side of the backing after spreading desiccation was 6×10^{11} in 23 degrees C and 20%RH, the film surface pH of the front face by the side of an emulsion was 5.5, and the degree of swelling was 175.

[0155]

<Production of a processing agent> (processing liquid formula)

(1) Initiation developer (HAD-S) (a part for 1l. of used solutions)

Pure water 400ml A general formula (1) or (2) compounds Amount shown in Table 1 Sodium sulfite 31.52g Potassium carbonate 55g 8-mercapto adenine 0.06g Diethylene glycol 50g 5-methyl benzotriazol 0.27g 1-phenyl-5-mercapto tetrazole 0.03g 1-phenyl-4-hydroxymethyl-4-methyl -3-pyrazolidone (JIMEZONS) 1.1g An ascorbic acid or its derivative Amount shown in Table 1 Diethylamino propanediol 25g Iso elite P (Ensuiko Sugar Refining) It adjusted to the value which makes 20g 1l. with pure water on the occasion of use in addition, and shows pH of a used solution in Table 1.

[0156]

(2) Creation of a supplement development tablet (HAD-JR) <creation of granulation A parts> (a part for 1l. of used solutions)

A general formula (1) or (2) compounds Amount shown in Table 1 Sodium sulfite 31.52g 8-mercapto adenine 0.09g Diethylene glycol 50g 5-methyl benzotriazol 0.27g 1-phenyl-5-mercapto tetrazole 0.03g JIMEZONS 1.1g An ascorbic acid or its derivative Amount shown in Table 1 Iso elite P (Ensuiko Sugar Refining) 20g Pineapple flow (trade name: Matsui chemistry) After mixing the 40g above-mentioned material for 30 minutes in the commercial van dam mill and corning for 10 minutes at a room temperature with a commercial agitation granulation machine further, 40 degrees C of granulation objects were dried with the flow tub dryer for 2 hours, and granulation object A parts were obtained.

[0157]

<Creation of granulation B parts> (a part for 1l. of used solutions)

Potassium carbonate 5g D-mannitol (trade name: Kao Corp. make) 5g Lithium hydroxide (amount which makes pH at the time of dissolving a tablet by predetermined concentration the same as an initiation developer)

After mixing the above-mentioned material for 30 minutes in the commercial van dam mill and corning for 10 minutes at a room temperature with a commercial agitation granulation machine further, 40 degrees C of granulation objects were dried with the flow tub dryer for 2 hours, and the granulation object B parts of 30 angles of repose were obtained with the mean particle diameter of 4000 micrometers.

[0158] It was made the fill which mixes completely above-mentioned A parts and B parts for 10 minutes, and shows the obtained mixture in Table 2 per one lock using Macina UD-DFE30 and 40 making-tablet equipment (made in Macina), and 25 tablets with a diameter [of 30mm] and a thickness of 10mm were obtained with 1.5t/the compression making tablet of m2.

[0159]

(3) Initiation fixer (HAF-S) (a part for 1l. of used solutions)

Pure water 120ml Ammonium thiosulfate (10% Na salt: Hoechst A.G. make) 140g Sodium sulfite 22g Way acid 10g Tartaric acid 3g sodium acetate and 3 monohydrate 37.8g Acetic acid (90% water solution) 13.5g An aluminum sulfate and 18 monohydrate 18g Iso elite P (Ensuiko Sugar Refining) 500ml (pH4.83) is made using a 5g50% sulfuric-acid water solution and pure water. In addition, in case it is used, 500ml of pure water and the 500ml of the above-mentioned strong solutions are mixed and used.

[0160]

(4) Creation of a supplement fixing tablet <creation of granulation A parts> (a part for 1l. of used solutions)

Ammonium thiosulfate (10% Na salt: Hoechst A.G. make) 140g Sodium bisulfite 10g Sodium acetate 40g Iso elite P (Ensuiko Sugar Refining) 5g Pineapple flow (trade name: the Matsutani chemistry company make) After mixing the 8g above-mentioned material for 30 minutes in the commercial van dam mill and corning for 10 minutes at a room temperature with a commercial agitation granulation machine further, 40 degrees C of granulation objects were dried with the flow

tub dryer for 2 hours, and granulation object A parts were obtained.

[0161]

<Creation of granulation B parts> (a part for 1l. of used solutions)

A way acid 10g Tartaric acid 3g Sodium hydrogensulfate 18g An aluminum sulfate and 18 monohydrate 37g Pineapple flow (trade name: the Matsutani chemistry company make) After mixing the 4g above-mentioned material for 30 minutes in the commercial van dam mill and corning for 10 minutes at a room temperature with a commercial agitation granulation machine further, 40 degrees C of granulation objects were dried with the flow tub dryer for 2 hours, and granulation object B parts were obtained.

[0162] The above-mentioned A parts and B parts were completely mixed for 10 minutes, obtained mixture was made into the 11.0g [per one lock] fill using Macina UD-DFE30 and 40 making-tablet equipment (made in Macina), and 25 tablets with a diameter [of 30mm] and a thickness of 10mm were obtained with 1.5t/the compression making tablet of m2.

[0163] (Auto-processor) The auto-processor which converted GR[by Konica Corp.]-26SR was used. In order to fill up directly the tablet which is a solid-state processing agent, it converted so that it could throw in one tablet at a time from the upper part of an auto-processor. It was made for development supplement agent 1 individual and 40ml of water per sensitive material, and fixing supplement agent 1 individual and 40ml of water of encyclopedia size (610x508mm) to enter. In the case of a developer, this amount of supplements is equivalent to 130 ml/m², and, in the case of a fixer, equivalent to 130 ml/m².

[0164] In addition, in the desiccation zone of this auto-processor, it has a far-infrared heater, and it has wrap covering for the whole processing intracisternal solution side so that processing liquid cannot evaporate easily.

[0165]

(処理条件)

	温度	時間
現像	38℃	15秒
定着	38℃	9秒
水洗	38℃	8.5秒
スクイズ		2.5秒
乾燥	40℃	10秒
計		45秒
ラインスピード (搬送速度) 3300mm/min		

In addition, fixing waste fluid processed returning again processing liquid after carrying out silver recovery to the JP,6-27623,A example 1 using the silver recovery system of a publication to a fixing tub, and the overflow from a rinse tank processed using water scale arrester [by Konica Corp.] [water beautiful].

[0166] The <evaluation approach> After saving the obtained sensitive material for three days under 55 degrees C and RH50% of temperature-and-humidity conditions, it exposed, the following carried out the development and the engine performance was evaluated.

[0167] It processed on condition that the above and the photograph engine performance the time of running initiation and after running which processed sensitive material two times 100m was compared. that time -- the melanism of sensitive material -- one unexposed sample and one complete exposure sample were processed by turns so that a rate might become 50%.

[0168] (Evaluation of halftone dot quality) Processing was performed, after exposing so that a halftone dot may be gradually changed according to the halftone dot (FM screen) of a 16-micrometer random pattern in SG[by the great Japan screen company]-747RU. Visual evaluation of the halftone dot quality was carried out for the dot (5% of targets) of a halftone dot pattern using the 100 times as many magnifier as this. The highest was made into five ranks, and 4, 3, 2, 1, and a rank were lowered and evaluated according to halftone dot quality.

[0169] (White POTSU) the melanism of the sample which evaluated halftone dot quality -- the concentration of the section was measured. It is the level to which the thing which has the large

value of front Naka expresses that there is little white POTSU, white POTSU is conspicuous by less than 3.5, and a value does not bear practical use.

[0170] In addition, measurement of halftone dot area is X-Rite. Measurement of concentration used the Macbeth concentration meter using 361T (product made from Japanese Taira Version Equipments).

[0171] The above result is shown in Table 1.

[0172]

[Table 1]

試料		感光材料中の		現像液中の						現像開始時		現像終了時		
No.	4級有機化合物		アルコール酸、その誘導体		(1)又は(2)式の化合物		一般式(S)の化合物		pH	網点品質	白点	網点品質	白点	
	構造	量 ml/m ²	構造	量 g/L	構造	量 ml/L	構造	量 g/L		ランク	ランク	ランク	ランク	
101	なし		なし		なし		なし		9.7	1	1	1	1	比較
102	なし		エリソルビン酸ナトリウム	50	なし		なし		9.7	1	1	1	1	比較
103	なし		エリソルビン酸ナトリウム	50	I-66	0.1	なし		9.7	1	1	1	1	比較
104	P-35	2×10 ⁻³	なし		なし		なし		9.7	2	2	1	1	比較
105	P-35	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	なし		なし		9.7	3	4	1	2	比較
106	P-35	2×10 ⁻³	なし		I-66	0.1	なし		9.7	2	2	1	2	比較
107	P-35	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	I-66	0.1	なし		9.7	4	4	4	4	本発明
108	P-35	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	I-66	0.1	S-36	0.1	9.7	5	5	5	5	本発明
109	P-13	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.7	5	5	5	5	本発明
110	P-27	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.7	5	5	5	5	本発明
111	P-44	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.7	5	5	5	5	本発明
112	P-44	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-40	0.1	9.4	4	5	4	5	本発明

[0173] Silver chloride content the with a % and silver-bromide content mean particle diameter [of two mols / % of 0.15-micrometer mean particle diameter] mono dispersion of 98 mols, and a cubic silver chlorobromide particle were prepared using example 2 (preparation of silver halide photosensitive-material sample for lightroom return) coincidence alligation. 7xten - five mol per one mol of silver of K3Rh(H2O) Br(s)5 were added at the time of mixing. Moreover, it is 4-hydroxy-6-methyl before the demineralization process which removes the fusibility salts by the conventional method. - 1, 3, 3a, and 0.6g (TAI) per one mol of silver of 7-TETORAZA indenenes were added (the following, especially when unstated, it considers as the amount per one mol of silver).

[0174] 60 minutes after carrying out the temperature up of this emulsion to 60 degrees C, adding 60mg and 0.75mg of sodium thiosulfates for TAI and adding TAI, 600mg of TAI(s) was added further and temperature was made to lower and set.

[0175] Subsequently, in addition, coating liquid was prepared so that it might become the following amounts per two 1m about an additive, and coincidence spreading of the following backing coating liquid was carried out for the following emulsion layer coating liquid and protective layer lower layer liquid one by one at the field top of the opposite side, respectively on one field of the under coat finishing SPS base material of an example 1.

[0176]

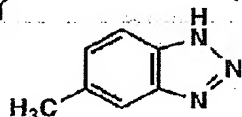
<Emulsion coating liquid> NaOH0.5N solution 4.39 ml/m² Compound I 6.53 mg/m² The 4th class onium compound Amount shown in Table 2 Quillaja saponin 107 mg/m² Compound RO 18.5 mg/m² Compound Ha 9.8 mg/m² Gelatin latex 480 mg/m² Sodium polystyrene sulfonate 52.2 mg/m² Colloidal silica 20 mg/m² <protective layer lower layer liquid> Gelatin 0.5 g/m² Color NI Solid-state dispersing element (mean particle diameter of 0.1 micrometers) 62.0 mg/m² Citric-acid 4.1 mg/m² Formalin 1.2 mg/m² Hardening agent: K-1 0.6 mg/m² Sodium polystyrene sulfonate 11.0 mg/m² <the protective layer upper liquid> Gelatin 0.3 g/m² Compound HO 18.0 mg/m² Color NI 48.4 mg/m² Compound HE 105.0 mg/m² Compound TO 1.25mg/m² Indeterminate form silica (mean particle diameter of 1.63 micrometers) 15.0mg/m² Indeterminate form silica (mean particle diameter of 3.5 micrometers) 21.0mg/m² Citric acid 4.5 mg/m² Sodium polystyrene sulfonate 11.0

mg/m² By in-line addition, formalin 10 mg/m² <backing coating liquid> Compound CHI 170
 mg/m² Color NI 30 mg/m² Compound Li 45 mg/m² Compound NU 10 mg/m² Quillaja saponin 111
 mg/m² Compound RU 200 mg/m² Colloidal silica 200 mg/m² Compound O 35 mg/m² Compound
 WA 31mg/m² Compound Mosquito 3.1mg/m² Polymethylmethacrylate acid polymer (mean particle
 diameter of 5.6 micrometers)

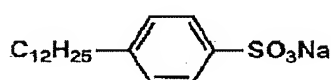
28.9 mg/m² Glyoxal 10.1mg/m² Citric acid 9.3 mg/m² Sodium polystyrene sulfonate 71.1 mg/m²
 in-line and the following are added. Compound YO 81 mg/m² Compound TA 88.2 mg/m² Calcium
 acetate 3.0 mg/m² Hardening agent: K-1 10 mg/m² [0177]

[Formula 50]

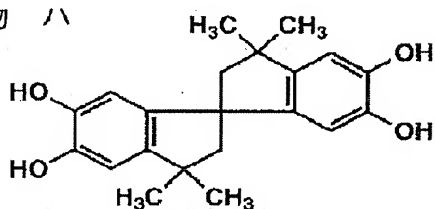
化合物 イ



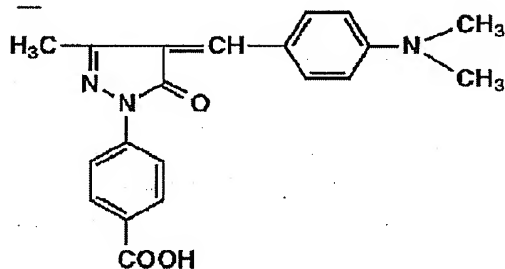
化合物 ロ



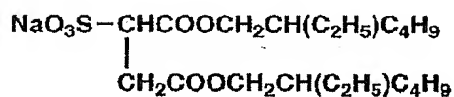
化合物 ハ



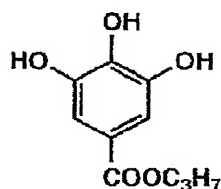
染料 ニ



化合物 ホ



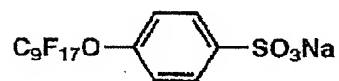
化合物 ヘ



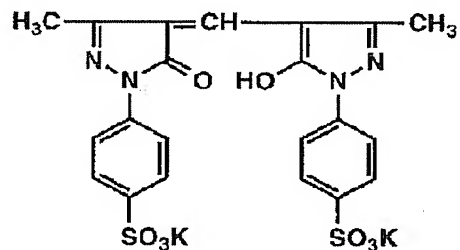
[0178]

[Formula 51]

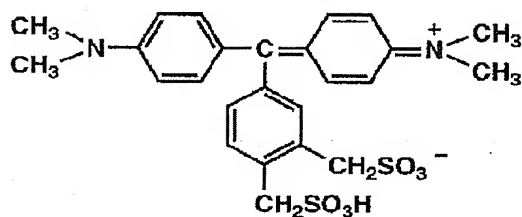
化合物 ト



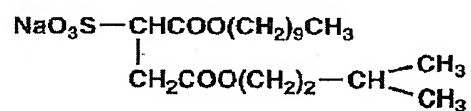
化合物 チ



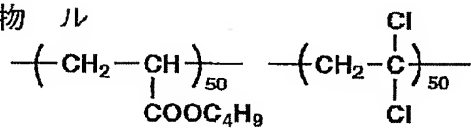
化合物 リ



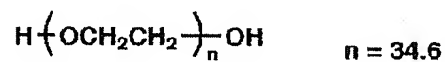
化合物 ヌ



化合物 ル



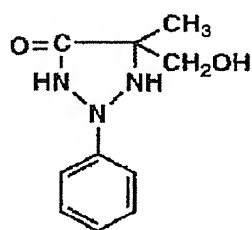
化合物 オ



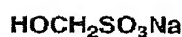
[0179]

[Formula 52]

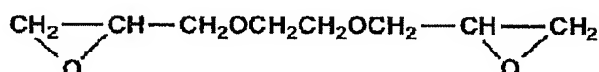
化合物 フ



化合物 カ



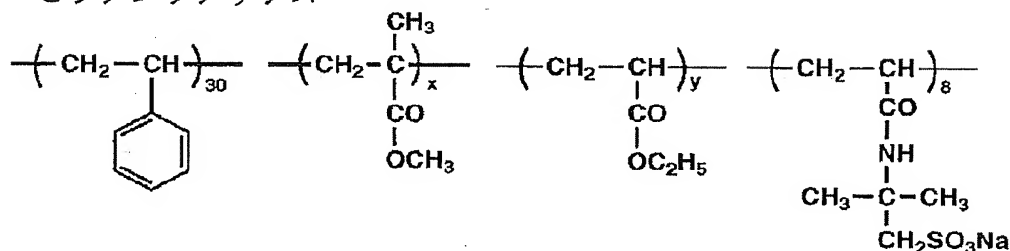
化合物 ヨ



化合物 タ



ゼラチンラテックス



$$\text{ゼラチン : ラテックス} = 5 : 1, \quad x + y = 62$$

[0180] However, by 2.0 g/m², the amount of gelatin carried out [the silver content of an emulsion layer / the amount of gelatin of 1.2g/m², and a backing layer] homogeneity spreading of the coverage so that it might become 2.1 g/m².

[0181]

(Processing liquid formula)

(5) Initiation developer (TAD-S) (a part for 1l. of used solutions)

Pure water 350ml A general formula (1) or (2) compounds Amount shown in Table 1 Sodium sulfite 15.76g KBr 2.5g Potassium carbonate 32.84g Potassium hydrogencarbonate 16.2g 8-mercapto adenine 0.06g Diethylene glycol 50g 5-methyl benzotriazol 0.5g 1-phenyl-5-mercapto tetrazole 0.02g JIMEZONS 2.7g An ascorbic acid or its derivative It dissolved according to the amount above-mentioned formula shown in Table 1, and 500ml was made with pure water. In addition, when using it, pH of the used solution which mixes and uses 500ml of pure water and the above-mentioned strong solution was adjusted to the value shown in Table 2.

[0182]

(6) Creation of a supplement development tablet (TAD-JR) <creation of granulation A parts> (a part for 1l. of used solutions)

A general formula (1) or (2) compounds Amount shown in Table 1 Potassium carbonate 32.84g D-mannitol (trade name: Kao Corp. make) After mixing the 5g above-mentioned material for 30 minutes in the commercial van dam mill and corning for 10 minutes at a room temperature with a

commercial agitation granulation machine further, 40 degrees C of granulation objects were dried with the flow tub dryer for 2 hours, and granulation object A parts were obtained.

[0183]

<Creation of granulation B parts> (a part for 1l. of used solutions)

A sodium sulfite 15.76g KBr 2.5g Potassium hydrogencarbonate 47g 8-mercapto adenine 0.06g 5-methyl benzotriazol 0.5g 1-phenyl-5-mercapto tetrazole 0.02g JIMEZONS 2.7g An ascorbic acid or its derivative The amount D-sorbitol shown in Table 1 5g 1-octane sulfonic-acid sodium After mixing the 2g above-mentioned material for 30 minutes in the commercial van dam mill and corning for 10 minutes at a room temperature with a commercial agitation granulation machine further, 40 degrees C of granulation objects were dried with the flow tub dryer for 2 hours, and granulation object B parts were obtained.

[0184] It was made the fill which mixes completely above-mentioned A parts and B parts for 10 minutes, and shows the obtained mixture in Table 3 per one lock using Macina UD-DFE30 and 40 making-tablet equipment (made in Macina), and ten tablets with a diameter [of 30mm] and a thickness of 10mm were obtained with 1.5t/the compression making tablet of m2.

[0185] In addition, when using it, these ten tablets were dissolved and used for pure water so that capacity might become 1l., and pH of a used solution was adjusted.

[0186] The <evaluation approach> After saving the obtained sensitive material for three days under 55 degrees C and RH50% of temperature-and-humidity conditions, the development was carried out like the example 1 and the following exposure estimated the engine performance.

[0187] The photograph engine performance after processing sensitive material two times 200m development initiation before was compared at that time. that time -- the melanism of sensitive material -- eight unexposed samples and two complete exposure samples were processed by turns so that a rate might become 20%.

[0188] (Extracting alphabetic character image quality) In order to evaluate omission alphabetic character image quality The manuscript "what put the film (halftone dot manuscript) of the film (line drawing manuscript) / transparence **** lump base / halftone dot image of a cut mask film / transparence **** lump base / line drawing positive image on this order" of a configuration of being indicated in Fig. 2 of JP,6-40207,B is prepared. The emulsion side of this manuscript and a sensitive-material sample was stuck, image exposure was performed on lightroom printer P627FM using the electrodeless discharge lamp light source made from U.S. Fusion, it extracted after the above-mentioned development, and five ranks of alphabetic character image quality were evaluated.

[0189] When fitness exposure is performed so that it may extract and 50% of halftone dot area may turn into 50% of halftone dot area on sensitive material as alphabetic character image quality 5, the image quality which can reproduce the alphabetic character of 30-micrometer width is said, and it keeps being very good, and is alphabetic character quality. When it extracts and the fitness exposure with the same alphabetic character image quality 1 is given, the image quality which can reproduce only an alphabetic character 150 micrometers or more is said, it not being good and alphabetic character quality is said. Three or more are the level which can be equal to practical use.

[0190] (White POTSU) the halftone dot of the sample which evaluated omission alphabetic character image quality -- melanism -- the concentration of the section was measured. It is the level to which the thing which has the large value of front Naka expresses that there is little white POTSU, white POTSU is conspicuous by less than 3.5, and a value does not bear practical use.

[0191] In addition, measurement of halftone dot area is X-Rite. Measurement of concentration used the Macbeth concentration meter using 361T (product made from Japanese Taira Version Equipments).

[0192] The obtained result is shown in Table 2.

[0193]

[Table 2]

試料 No.	感光材料中の		現像液中の						デベロップ開始時		デベロップ終了時		比較	
	4級オニウム 化合物		アルコール酸、その誘導体		(1)又は(2) 式の化合物		一般式(S) の化合物		pH	抜き 文字	白抜き	抜き 文字		白抜き
	構造	量 mg/m ²	構造	量 g/L	構造	量 mg/L	構造	量 g/L		ランク	ランク	ランク		ランク
201	なし		なし		なし		なし		9.5	1	1	1	1	比較
202	なし		エリソルビン酸ナトリウム	50	なし		なし		9.5	1	1	1	1	比較
203	なし		エリソルビン酸ナトリウム	50	I-19	0.1	なし		9.5	1	1	1	1	比較
204	T-7	1×10 ⁻³	なし		なし		なし		9.5	2	1	1	1	比較
205	T-7	1×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	なし		なし		9.5	3	3	1	2	比較
206	T-7	1×10 ⁻³	なし		I-19	0.1	なし		9.5	2	2	1	1	比較
207	T-7	1×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	I-19	0.1	なし		9.5	4	4	4	4	本発明
208	T-7	1×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	I-19	0.1	S-36	0.1	9.5	5	5	5	5	本発明
209	T-2	1×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.5	5	5	5	5	本発明
210	T-12	1×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-12	0.1	S-36	0.1	9.5	5	5	5	5	本発明
211	T-6	1×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.5	5	5	5	5	本発明
212	T-6	1×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-29	0.1	S-40	0.1	9.2	4	5	4	5	本発明

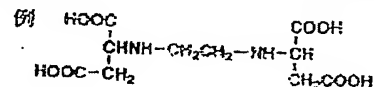
[0194]

[Effect of the Invention] According to this invention, a with a pH of ten or less developer is used for processing stabilization, the amount of supplements is reduced, and even if it runs by quick processing, fluctuation of the photograph engine performance can be suppressed.

[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成10年(1998)3月6日

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} A_2 \\ | \\ A_1 - (C)_{n1} - (C)_{n2} - N \\ | \\ A_3 \end{array}
 \begin{array}{c} A_4 \\ | \\ \\ | \\ A_5 \end{array}
 \begin{array}{c} A_6 \\ | \\ (C)_{n3} \\ | \\ A_7 \end{array}
 \begin{array}{c} A_8 \\ | \\ (C)_{n4} - COOM \\ | \\ A_9 \end{array}
 \end{array}$$


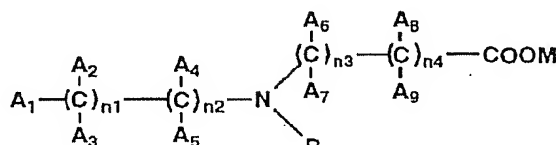
(2)

特開平10-62917

【特許請求の範囲】

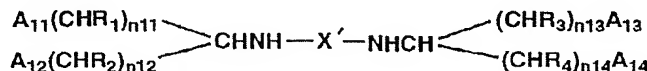
【請求項1】 支持体上に塩化銀含有率60モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含有する乳剤層を有する黒白ハロゲン化銀写真感光材料をpH8.5～10の現像液で処理するにあたり、該黒白ハロゲン化銀写真感光材料の少なくとも1層が4級オニウム化合物を含有し、かつアス

一般式(1)



〔式中、Bは水素原子、水酸基又は CH_2COOM を表し、Mは水素原子、カチオン又はアルカリ金属原子を表す。Bが水素原子のとき、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_9$ は、それぞれ水素原子、水酸基、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 又は $(\text{CH}_2)_m\text{X}$ を表し、 n は1～3の整数、 m は0～3の整数を表し、 X は COOM 、 NH_2 又は水酸基を表し、 $n_1=1$ 、 $n_2=1$ 、 n_3+n_4 は1～4の整数であり、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_5$ のすべてが水素原子となることはない。Bが水酸基又は CH_2COOM の

一般式(2)



〔式中、 $\text{A}_{11} \sim \text{A}_{14}$ はそれぞれ COOM 又は水酸基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ水素原子、水酸基又は低級アルキル基を表し、 $n_{11} \sim n_{14}$ は0～2の整数を表す。 X' は炭素原子数2～6のアルキレン基又は $-(\text{B}_1\text{O})_m-\text{B}_2-$ を表し、 B_1 及び B_2 は炭素原子数1～5のアルキレン基を表し、 m は1又は2を表す。〕

【請求項2】 前記現像液が下記一般式(S)で表される化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の黒白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

一般式(S) $\text{Z}_1 - \text{SM}_1$

〔式中、 Z_1 は、アルキル基、芳香族基若しくはヘテロ環基であって、ヒドロキシル基、 $-\text{SO}_3\text{M}_2$ 基、 $-\text{COM}_2$ 基(ここで M_2 は水素原子、アルカリ金属原子、または置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つ、又は、この群より選ばれる少なくとも1つを有する置換基によって置換されているものを表す。 M_1 は水素原子、アルカリ金属原子、置換若しくは無置換のアミノ基(これはハロゲン化水素酸塩若しくはスルホン酸塩を形成していてもよい)を表す。〕

【請求項3】 現像槽、定着槽、水洗槽或いは安定化浴槽、及び乾燥部を有する自動現像機を用いて固体処理剤から調製される現像補充液を補充しながら処理することを特徴とする請求項1又は2に記載の黒白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

コルビン酸又はその誘導体、及び下記一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を少なくとも1種含有する現像液で処理することを特徴とする黒白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【化1】

とき、 $n_1+n_2=2$ 、 $n_3=0$ 、 $n_4=1$ で、 A_1 、 A_8 及び A_9 は水素原子、 $\text{A}_2 \sim \text{A}_5$ はそれぞれ水素原子、水酸基、 COOM 、 $\text{PO}_3(\text{M})_2$ 、 CH_2COOM 、 CH_2OH 又は低級アルキル基を表し、 $\text{A}_2 \sim \text{A}_5$ の少なくとも1つは COOM 、 $\text{PO}_3(\text{M})_2$ 又は CH_2COOM を表し、Mは前記と同義である。〕

【化2】

【請求項4】 現像槽、定着槽、水洗槽或いは安定化浴槽、及び乾燥部を有する自動現像機を用いて前記感光材料1 m^2 当たり30ml以上250ml以下で現像補充液を補充しながら処理することを特徴とする請求項1、2又は3に記載の黒白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項5】 現像槽、定着槽、水洗槽或いは安定化浴槽、及び乾燥部を有する自動現像機を用いて、前記感光材料が現像に入ってから乾燥ゾーンを出るまでの全処理時間(Dry to Dry)10秒以上80秒以下で処理することを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の黒白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は黒白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関し、更に詳しくは印刷製版用に好適な黒白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 優れた印刷物を作成するためには、印刷製版用感光材料上で目的の網点が忠実に再現されることが必要であることから、印刷製版作業には網点画像を忠実に再現させる工程が含まれる。更に、近年、印刷製版の分野では、網点品質の向上が要求されており、例えば600線/インチ以上の高精細印刷や均一な極小点のランダムパターンで構成されるFMスクリーニングと呼ば

(3)

特開平10-62917

れる手法においては、25 μ m以下の微小な点を再現することが必要である。これらは、Arレーザー、He-Neレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源を搭載した画像出力機、いわゆる製版用スキャナーでの露光や、透過の網点画像原稿をプリンターで露光する返し作業を行った際に、目的の微小な網点が忠実に再現されることが必要である。そのため、印刷製版用感光材料は硬調な階調を有することが必要であり、例えば米国特許第4,269,929号に記載されている様なヒドラジン誘導体を硬調化剤として用いる方法が知られている。

【0003】印刷製版用感光材料（以下、単に感光材料とも言う。）は、一般に露光後、少なくとも、現像部、定着部、水洗部或いは安定化浴部、及び乾燥部を有する自動現像機で処理される。これらの感光材料を自動現像機で処理する場合は、普通、現像開始液に現像補充液を補充しながら処理される。近年環境への関心の高まりから写真廃液の低減が求められており、その一つの手段として処理液の補充量の低減がある。

【0004】また近年、労働環境の改善、特に労働時間の短縮に注目が集まっている。印刷製版業界でも作業時間の短縮化の要望が強くなってきている。そのため従来、感光材料の現像から乾燥までの全処理時間（Dry to Dry）が90秒以上であったのが、さらに短縮されることが強く望まれてきている。

【0005】上記のような微細な網点を、補充量を低減しながら、迅速処理を行い、忠実に再現する場合には現像処理が安定であることが必要である。

【0006】現像処理を安定にするために現像液の空気酸化による劣化の低減が求められており、その一つの方法として、現像液のpHを下げるのが有益である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の様なヒドラジン誘導体を用いた硬調化技術では、現像液のpHを10以下に下げた場合には、硬調化が十分でなく、pH10以下の現像液で硬調化する技術として特開平6-102633号に記載されている様なビリジニウム塩等の化合物を用いる方法が知られている。

【0008】しかしながらビリジニウム塩化合物を感光材料に用い、pH10以下の現像液を用いて補充量を低減させてランニング処理すると写真性能の変動が生ずる。特に、25 μ m以下の微小な点を再現させようとすると、網点品質の変動や、網点内にピンホール状の故障いわゆる白ボツの劣化が生じるという問題があった。また返し感光材料においては、網点内の文字原稿の再現性、いわゆる抜き文字性能の変動が大きいという問題点があった。加えて処理時間を短くして処理すると、写真性能の変動は更に大きくなる。

【0009】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、第1に、pH10以下の現像液で

補充量を大幅に低減させながらランニング処理した場合にも、黑白ハロゲン化銀写真感光材料、特に印刷製版用感光材料において網点品質や白ボツ、抜き文字性能の様な写真性能の変動が少ない処理方法を提供することにある。

【0010】本発明のもうひとつの目的は、pH10以下の現像液で処理時間を大幅に短縮した状態でランニング処理した場合にも、黑白ハロゲン化銀写真感光材料、特に印刷製版用感光材料において網点品質や白ボツ、抜き文字性能の様な写真性能の変動が少ない処理方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、支持体上に塩化銀含有率60モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含有する乳剤層を有する黑白ハロゲン化銀写真感光材料をpH8、5～10の現像液で処理するにあたり、該黑白ハロゲン化銀写真感光材料の少なくとも1層が4級オニウム化合物を含有し、かつアスコルビン酸又はその誘導体、及び前記一般式（1）又は一般式（2）で表される化合物を少なくとも1種含有する現像液で処理する黑白ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法、前記現像液が前記一般式（S）で表される化合物を含有すること、現像槽、定着槽、水洗槽或いは安定化浴槽、及び乾燥部を有する自動現像機を用いて固体処理剤から調製される現像補充液を補充しながら処理すること、感光材料1 m^2 当たり30ml以上250ml以下で現像補充液を補充しながら処理すること、及び、感光材料が現像に入ってから乾燥ゾーンを出るまでの全処理時間（Dry to Dry）10秒以上80秒以下で処理すること、によって達成される。

【0012】本発明は、塩化銀含有率60モル%以上のハロゲン化銀乳剤を含有する乳剤層を有する印刷製版用の如き黑白ハロゲン化銀写真感光材料に4級オニウム化合物を含有せしめ、アスコルビン酸又はその誘導体、及び前記一般式（1）又は一般式（2）で表される化合物を少なくとも1種含有する現像液をpH8、5～10で用いて処理することにより、感光材料1 m^2 当たりの現像液補充量30ml以上250ml以下の様な低補充で、全処理時間（Dry to Dry）10秒以上80秒以下の様な迅速処理を行っても安定な写真性能を得るものである。

【0013】以下、本発明について項目毎に説明する。

【0014】《感光材料》本発明に用いる4級オニウム化合物は、分子内に窒素原子又は磷原子の4級カチオン基を有する化合物であり、好ましくは一般式（P）で表される化合物である。

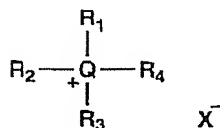
【0015】

【化3】

(4)

特開平10-62917

一般式 (P)



【0016】式中、Qは窒素原子又は磷原子を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々、水素原子又は置換基を表し、 X^- はアニオンを表す。又、 $R_1 \sim R_4$ は互いに連結して環を形成してもよい。

【0017】 $R_1 \sim R_4$ で表される置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、アルケニル基（アリル基、ブテニル基等）、アルキニル基（プロパルギル基、ブチニル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、複素環基（ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、ピリジニル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、スルホラニル基等）、アミノ基等が挙げられる。

【0018】 $R_1 \sim R_4$ が互いに連結して形成しうる環としては、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、キヌクリジン環、ピリジン環、ピロール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環等が挙げられ

る。

【0019】 $R_1 \sim R_4$ で表される基はヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルキル基、アリール基等の置換基を有してもよい。

【0020】 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 としては、水素原子及びアルキル基が好ましい。

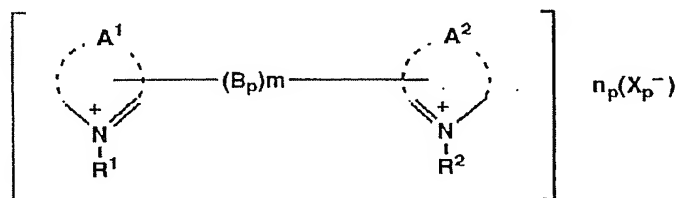
【0021】 X^- が表すアニオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等の無機及び有機のアニオンが挙げられる。

【0022】更に好ましくは下記一般式(Pa)、(Pb)又は(Pc)で表される化合物、及び下記一般式〔T〕で表される化合物である。

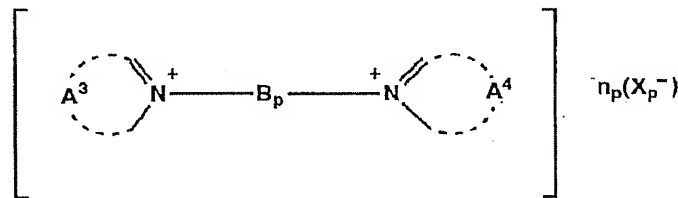
【0023】

〔化4〕

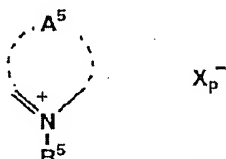
一般式(Pa)



一般式(Pb)



一般式(Pc)



【0024】式中、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5 は、含窒素複素環を完成させるための非金属原子群を表し、酸

素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、ベンゼン環が縮合しても構わない。 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び A^5

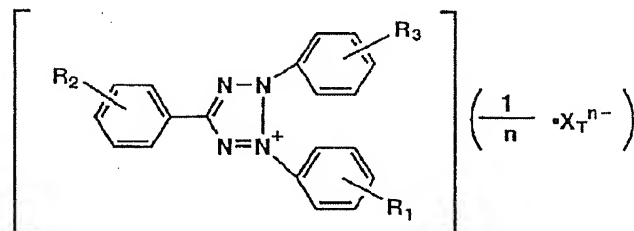
(5)

特開平10-62917

で構成される複素環は置換基を有してもよく、それぞれ同一でも異なってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基を表す。A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵の好ましい例としては、5～6員環(ピリジン、イミダゾール、チオゾール、オキサゾール、ピラジン、ピリミジン等の各環)を挙げることができ、更に好ましい例としてピリジン環が挙げられる。

【0025】B_pは2価の連結基を表し、mは0又は1を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、アルケニレン基、-SO₂-, -SO-, -O-, -S-, -CO-, -N(R⁶)-(R⁶はアルキル基、アリール基、水素原子を表す)を単独又は組み合わ

一般式〔T〕



【0030】上記一般式〔T〕で表されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基R₁、R₂、R₃は水素原子もしくは電子吸引性を示すハメットのシグマ値(σ_P)が負のものが好ましい。

【0031】フェニル基におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル・オブ・メディカルケミストリー(Journal of Medical Chemistry)20巻、304頁、1977年記載のC. ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることが出来、特に好ましい負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基(σ_P=-0.17以下いずれもσ_P値)、エチル基(-0.15)、シクロプロピル基(-0.21)、n-プロピル基(-0.13)、iso-プロピル基(-0.15)、シクロブチル基(-0.15)、n-ブチル基(-0.16)、iso-ブチル基(-0.20)、n-ペンチル基(-0.15)、シクロヘキシル基(-0.22)、アミノ基(-0.66)、アセチルアミノ基(-0.15)、ヒドロキシ基(-0.37)、メトキシ基(-0.27)、エトキシ基(-0.24)、プロボキシ基(-0.25)、ブトキシ基(-0.32)、ペントキシ基(-

せて構成されるものを表す。B_pとして好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基を挙げることができる。

【0026】R¹、R²及びR³は各々、炭素数1～20のアルキル基を表す。又、R¹及びR²は同一でも異なってもよい。アルキル基とは、置換あるいは無置換のアルキル基を表し、置換基としては、A¹、A²、A³、A⁴及びA⁵の置換基として挙げた置換基と同様である。

【0027】R¹、R²及びR³の好ましい例としては、それぞれ炭素数4～10のアルキル基である。更に好ましい例としては、置換あるいは無置換のアリール置換アルキル基が挙げられる。

【0028】X_p⁻は分子全体の電荷を均衡させるに必要な対イオンを表し、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、p-トルエンスルホナート、オキサラート等を表す。n_pは分子全体の電荷を均衡させるに必要な対イオンの数を表し、分子内塩の場合にはn_pは0である。

【0029】

【化5】

0.34)等が挙げられ、これらはいずれも一般式〔T〕の化合物の置換基として有用である。

【0032】nは1あるいは2を表し、X_Tⁿ⁻で表されるアニオンとしては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨ化物イオン等のハロゲンイオン、硝酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の酸根、スルホン酸、カルボン酸等の有機酸の酸根、アニオン系の活性剤、具体的にはp-トルエンスルホン酸アニオン等の低級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、p-ドデシルベンゼンスルホン酸アニオン等の高級アルキルベンゼンスルホン酸アニオン、ラウリルスルフェートアニオン等の高級アルキル硫酸エステルアニオン、テトラフェニルボロン等の硼酸系アニオン、ジ-2-エチルヘキシルスルホサクシネートアニオン等のジアルキルスルホサクシネートアニオン、セチルポリエテノキシサルフェートアニオン等の高級脂肪酸アニオン、ポリアクリル酸アニオン等のポリマーに酸根のついたもの等を挙げることができる。

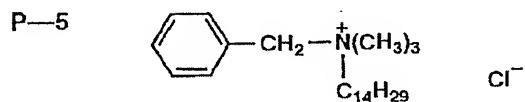
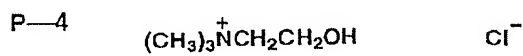
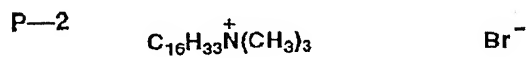
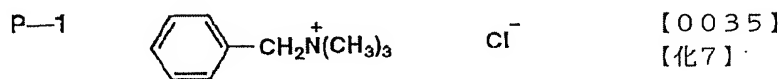
【0033】以下、4級オニウム化合物の具体例を下記に挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0034】

【化6】

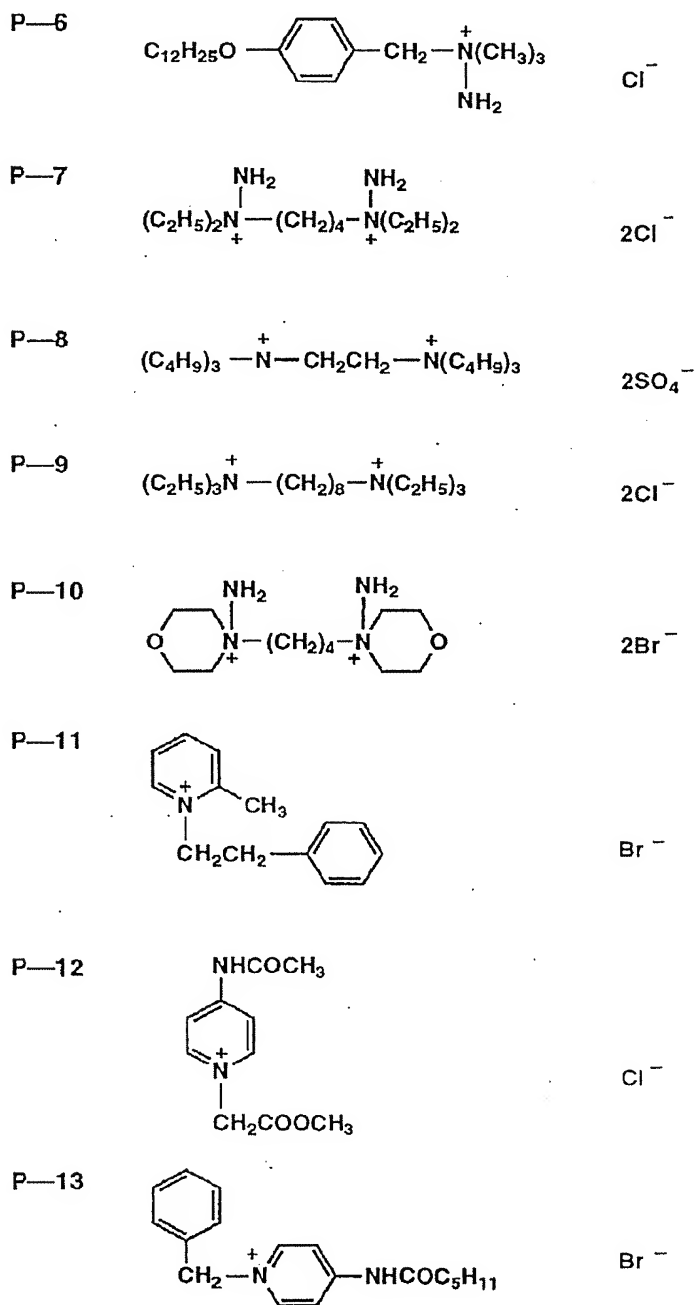
(6)

特開平10-62917



(7)

特開平10-62917

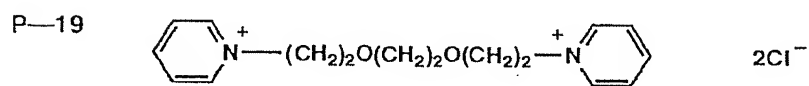
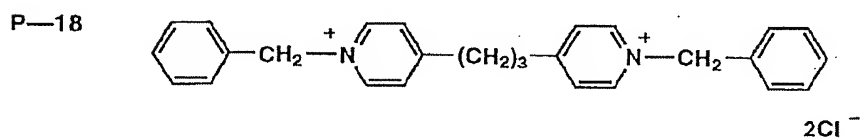
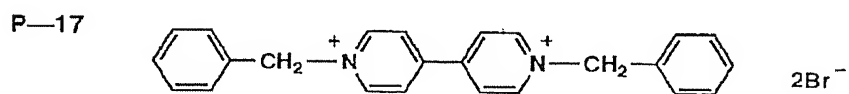
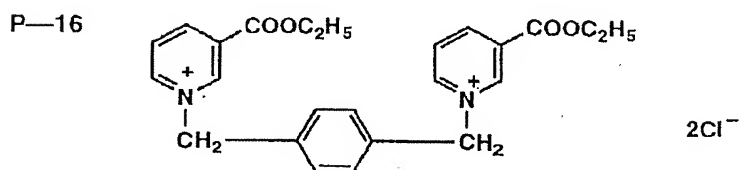
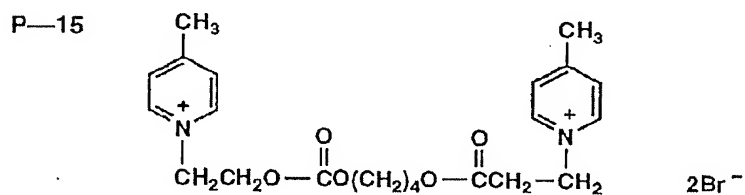
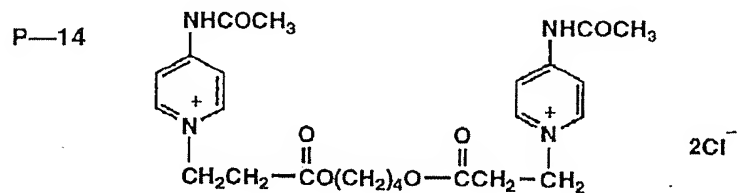


【0036】

【化8】

(8)

特開平10-62917

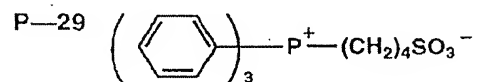
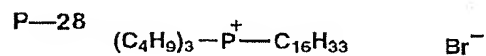
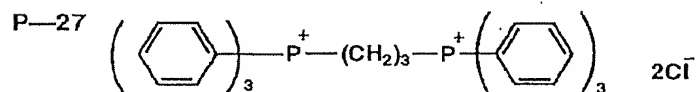
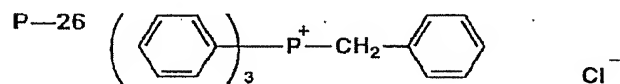
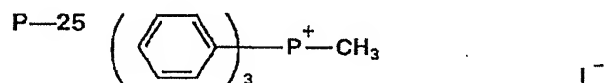
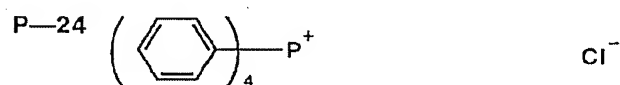
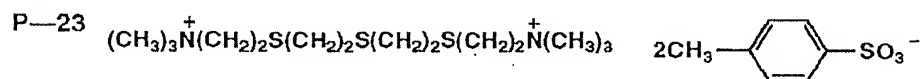
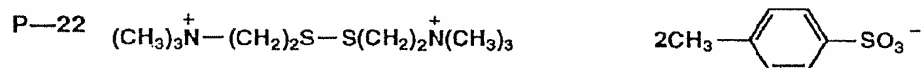
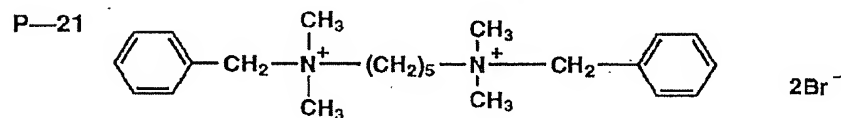
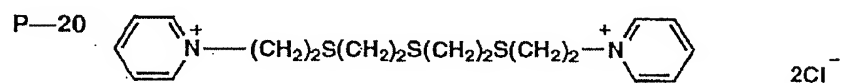


[0037]

【化9】

(9)

特開平10-62917



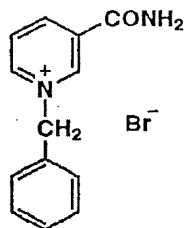
【0038】

【化10】

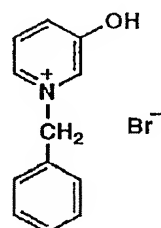
(10)

特開平10-62917

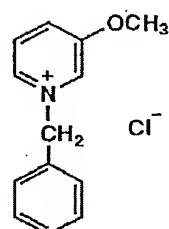
P-30



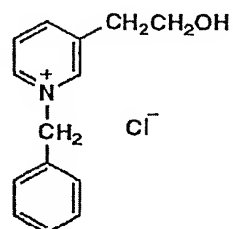
P-31



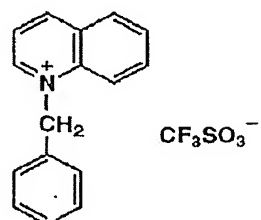
P-32



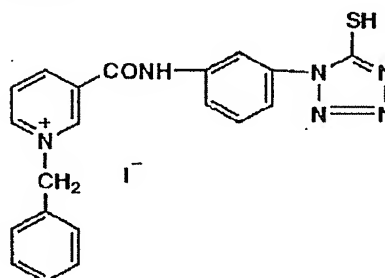
P-33



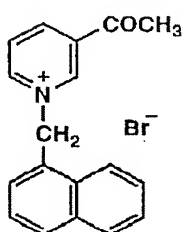
P-34



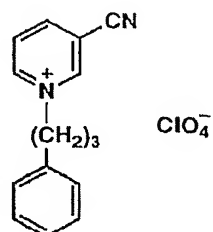
P-35



P-36



P-37



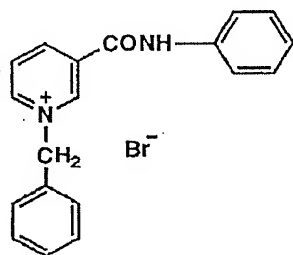
【0039】

【化11】

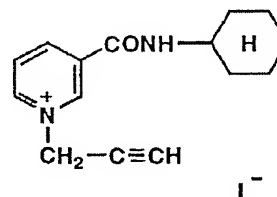
(11)

特開平10-62917

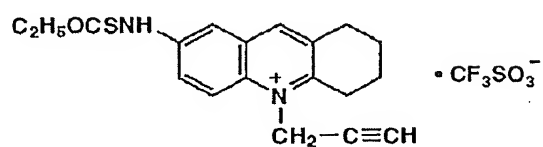
P-38



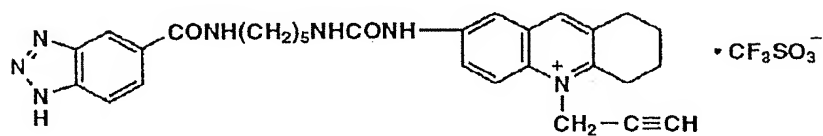
P-39



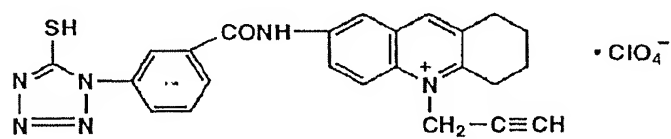
P-40



P-41



P-42



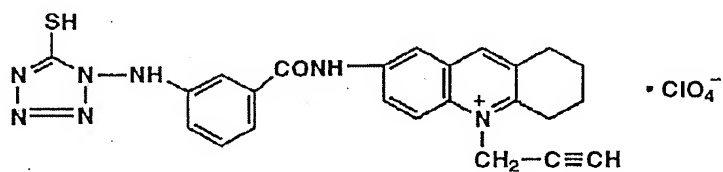
【0040】

【化12】

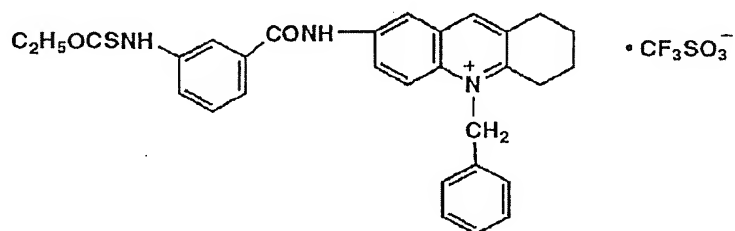
(12)

特開平10-62917

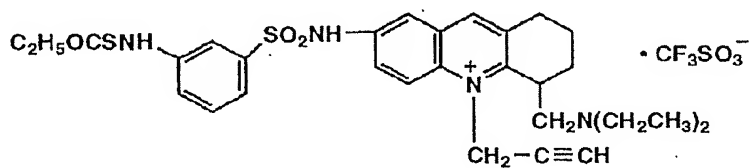
P-43



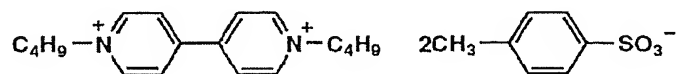
P-44



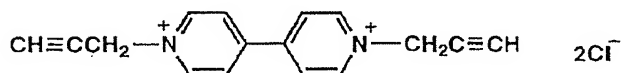
P-45



P-46



P-47



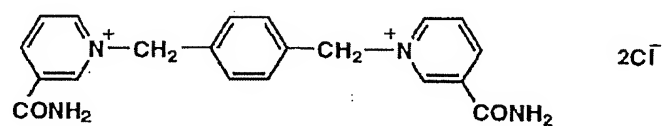
[0041]

【化13】

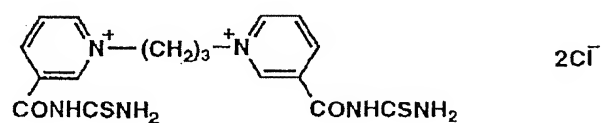
(13)

特開平10-62917

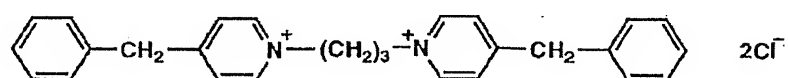
P-48



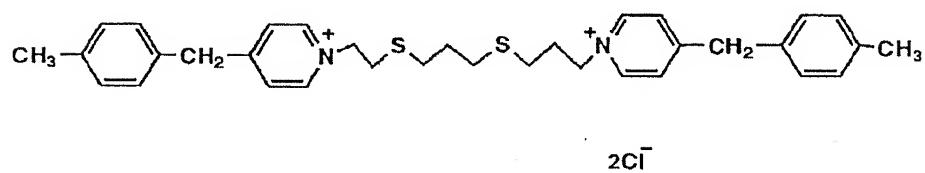
P-49



P-50



P-51



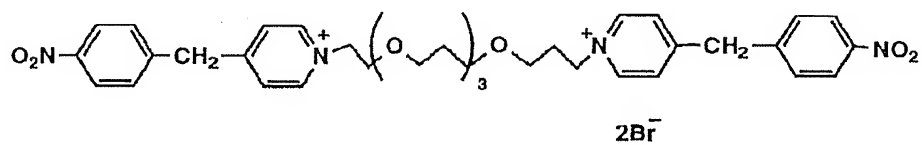
【0042】

【化14】

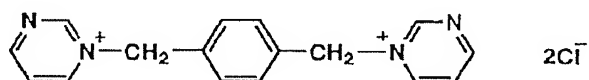
(14)

特開平10-62917

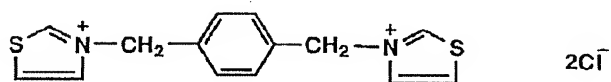
P-52



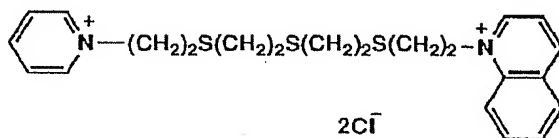
P-53



P-54



P-55

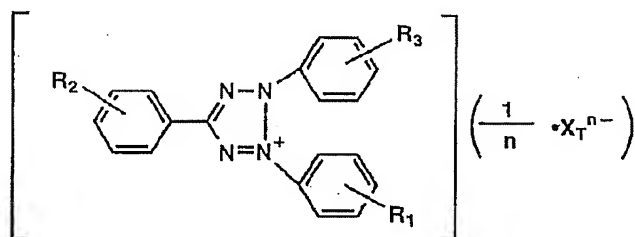


【0043】

【化15】

(15)

特開平10-62917



化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	X _T ⁿ⁻
T-1	H	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-2	p-CH ₃	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-3	p-CH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-4	H	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-5	p-OCH ₃	p-CH ₃	p-CH ₃	Cl ⁻
T-6	p-OCH ₃	H	p-CH ₃	Cl ⁻
T-7	p-OCH ₃	H	p-OCH ₃	Cl ⁻
T-8	m-C ₂ H ₅	H	m-C ₂ H ₅	Cl ⁻
T-9	p-C ₂ H ₅	p-C ₂ H ₅	p-C ₂ H ₅	Cl ⁻
T-10	p-C ₃ H ₇	H	p-C ₃ H ₇	Cl ⁻
T-11	p-isoC ₃ H ₇	H	p-isoC ₃ H ₇	Cl ⁻
T-12	p-OC ₂ H ₅	H	p-OC ₂ H ₅	Cl ⁻
T-13	p-OCH ₃	H	p-isoC ₅ H ₇	Cl ⁻
T-14	H	H	p-nC ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻
T-15	p-nC ₁₂ H ₂₅	H	p-nC ₁₂ H ₂₅	Cl ⁻
T-16	H	p-NH ₂	H	Cl ⁻
T-17	p-NH ₂	H	H	Cl ⁻
T-18	p-CH ₃	H	p-CH ₃	ClO ₄ ⁻

【0044】上記4級オニウム化合物は公知の方法に従って容易に合成でき、例えば上記テトラゾリウム化合物は Chemical Reviews 55 p. 335~483に記載の方法を参考にできる。

【0045】これら4級オニウム化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} ~1モル程度、好ましくは 1×10^{-7} ~ 1×10^{-1} モルである。これらはハロゲン化銀粒子形成時から塗布までの任意の時期に感光材料中に添加できる。

【0046】4級オニウム化合物は、単独で用いても2種以上を適宜併用して用いてもよい。また感光材料の構成層中のいかなる層に添加してもよいが、好ましくはハ

ロゲン化銀乳剤層を有する側の構成層の少なくとも1層、更にはハロゲン化銀乳剤層及び／又はその隣接層に添加する。

【0047】本発明に係る感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤のハロゲン組成は、60モル%以上の塩化銀含有率を有する。好ましくは60モル%以上の塩化銀を含む塩臭化銀、60モル%以上の塩化銀を含む塩沃臭化銀又は塩化銀の組成からなるハロゲン化銀乳剤が用いられる。

【0048】ハロゲン化銀の平均粒径は0.6μm以下であることが好ましく、特に0.5~0.05μmが好ましい。ここで粒径とは、粒子が球状又は球に近似でき

(16)

特開平10-62917

る粒子の場合には粒子直径を意味する。粒子が立方体である場合には球に換算し、その球の直径を粒径とする。平均粒径を求める方法の詳細については、C. E. K. Mees & T. H. James 著: The theory of the photographic process, 第3版, 36~43頁(1966年McMillan社刊)を参照すればよい。

【0049】ハロゲン化銀粒子の形状には制限はなく平板状、球状、立方体状、14面体状、正八面体状その他何れの形状でもよい。又、粒子サイズ分布は狭い方が好ましく、特に平均粒子サイズの $\pm 40\%$ の粒子サイズ域内に全粒子数の90%、望ましくは95%が入るような、いわゆる単分散乳剤が好ましい。

【0050】上記の平板状粒子のうち、塩化銀90モル%以上を有する(100)面を主平面とする平板状粒子を用いることができ、これらは米国特許第5,264,337号、同5,314,798号、同5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。

【0051】本発明において、ハロゲン化銀乳剤はVIII族遷移金属及びレニウムから選ばれる金属を少なくとも1種含有することが好ましい。VIII族遷移金属としてはイリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム等が挙げられ、硬調化を促進するに好ましくはロジウム、ルテニウム又はオスミウムである。またレーザー光の様な光源で高速露光を行うためにはイリジウムが好ましく用いられる。粒子中に添加するときには金属にハロゲン、カルボニル、ニトロシル、チオニトロシル、アミン、シアニ、チオシアニ、アンモニア、テルロシアニ、セレンシアニ、ジピリジル、トリピリジル、フェナンスロリン或いはこれらの化合物を組み合わせて配位させることができる。

【0052】これらの例として例えば $K_2[RuCl_6]$ 、 $(NH_4)_2[RuCl_6]$ 、 $K_2[Ru(NO)Cl_4(SCN)]$ 、 $K_2[RuCl_5(H_2O)]$ 等のように表すことができる。またRuの部分にRh、Os及びIrに置き換えて表すことができる。

【0053】これらの金属はハロゲン化銀粒子形成から塗布までの間の任意の時に添加できるが、好ましくはハロゲン化銀粒子形成中、物理熱成時及び/又は化学熱成時である。更に好ましくは、ハロゲン化銀粒子形成中に添加することが好ましい。添加位置としては粒子中に均一に分布させる方法、コア・シェル構造にしてコア部に或いはシェル部に多く局在させる方法がある。

【0054】これらの遷移金属はハロゲン化銀1モル当たり 10^{-10} モル~ 10^{-2} モルの範囲で添加することが好ましく、より好ましくは 10^{-8} モル~ 10^{-3} モルの範囲である。また更に、物理熱成時や化学熱成時に亜鉛、鉛、タリウム、レニウム、パラジウム、プラチナ等の金属塩等を共存させることもできる。

【0055】ハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感及び貴金属増感法が知られており、これらの何れをも単独で用いても又併用してもよい。硫黄増感剤としては、公知の硫黄増感剤が使用できるが、好ましい硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物の他、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、ローダニン類、ポリスルフィド化合物等を用いることができる。セレン増感剤としては、公知のセレン増感剤を用いることができる。貴金属増感剤としては金化合物、白金化合物、パラジウム化合物などを好ましく用いることができる。その中でも金化合物がより好ましい。

【0056】これらの化学増感剤を併用する組み合わせは、例えば硫黄増感剤と貴金属増感剤の組み合わせ、セレン増感剤と貴金属増感剤との組み合わせ、還元増感剤と貴金属増感剤との組み合わせなどがある。本発明においては、少なくとも1種の金化合物を添加して増感することが好ましい。

【0057】これらの化学増感剤はハロゲン化銀乳剤の調製の任意の時期に添加できるが、好ましくは、ハロゲン化銀粒子形成後から塗布までの間に添加される。化学増感剤の添加量はそれぞれハロゲン化銀1モルあたり 10^{-9} モルから 10^{-3} モルの範囲で添加することが好ましい。金化合物を用いる場合は、VIII族遷移金属塩及びレニウム金属塩に対し、0.1~1倍モル添加することが好ましい。

【0058】ハロゲン化銀乳剤は増感色素により所望の波長に分光増感できる。用いることができる増感色素にはシアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソール色素が包含される。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組み合わせは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

【0059】本発明に係る感光材料には、製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々のカブリ防止剤又は安定剤として知られた化合物を加えることができる。

【0060】感光性乳剤層及び/又は非感光性の親水性コロイド層には無機又は有機の硬膜剤や、塗布助剤、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良などの目的で種々の界面活性剤を用いてもよい。

【0061】写真乳剤の結合剤又は保護コロイドとしてはゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。例えばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エ

(17)

特開平10-62917

ステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0062】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。

【0063】本発明に用いられる写真乳剤には、寸度安定性の改良などの目的で水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。

【0064】本発明に係る感光材料は、支持体上に少なくとも1層の導電性層を有することが好ましい。導電性層を形成する代表的な方法としては、水溶性導電性ポリマー、疎水性ポリマー硬化剤を用いて形成する方法と金属酸化物を用いて形成する方法がある。これらの方法については、例えば特開平3-265842号記載の方法を用いることができる。

【0065】本発明で処理される感光材料の膨潤百分率が、250%以下、30%以上、好ましくは180%以下、50%以上であれば本発明の効果を一層発揮することができる。ここでいう膨潤百分率とは、感光材料を38℃50%RHで3日間インキュベーション処理し、親水性コロイド層の厚み(d0)を測定し、該感光材料を21℃の蒸留水に3分間浸漬し、そして再度親水性コロイド層の厚み(d)を測定して膨潤した厚みからその膨潤の割合を表す。すなわち

$$\text{膨潤百分率} = (d - d0) / d0 \times 100$$

である。

【0066】ハロゲン化銀乳剤及びバックング層には各種の化学増感剤、色調剤、硬膜剤、界面活性剤、増粘剤、可塑剤、スベリ剤、現像抑制剤、紫外線吸収剤、イラジエーション防止染料、重金属、マット剤等を各種の方法で更に含有させることができる。また、ハロゲン化銀乳剤及びバックング層にはポリマーラテックスを含有させることができる。

【0067】感光材料に用いられる支持体は透過性、非透過性どちらのものでもよいが、好ましくは透過性のプラスチック支持体が良い。プラスチック支持体には、ポリエチレン化合物（例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、トリアセート化合物（例えばトリアセートセルロース等）、ポリスチレン化合物等からなる支持体がいられる。その中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルム及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体或いはそれを含む組成物からなる延伸フィルムからなる支持体（以下SPSと略す）が特に好ましい。

【0068】SPSはその構成単位が、シンジオタクチ

ックな立体規則性をもつSPS単位から構成されているホモポリマーで、少量例えば20モル%以下、好ましくは10モル%以下、更に好ましくは5モル%以下の第2成分によって改質されたSPSも含まれる。第2成分としては例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマー、環状オレフィンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等を含むものが挙げられる。

【0069】支持体の厚みとしては好ましくは50μm～250μm、特に好ましくは70μm～200μmである。

【0070】本発明においては、下記に記載された化合物をハロゲン化銀写真感光材料の構成層中に含有させることが好ましい。

【0071】(1) 酸基を有する化合物

特開昭62-237445号公報292(8)頁左下欄11行目～309(25)頁右下欄3行目に記載の化合物

(2) 酸性ポリマー

特開平6-186659号公報(10)頁[0036]～(17)頁[0062]記載の化合物

(3) 増感色素

特開平5-224330号公報(3)頁[0017]～(13)頁[0040]記載の化合物

特開平6-194771号公報(11)頁[0042]～(22)頁[0094]記載の化合物

特開平6-242533号公報(2)頁[0015]～(8)頁[0034]記載の化合物

特開平6-337492号公報(3)頁[0012]～(34)頁[0056]記載の化合物

特開平6-337494号公報(4)頁[0013]～(14)頁[0039]記載の化合物

(4) 強色増感剤

特開平6-347938号公報(3)頁[0011]～(16)頁[0066]記載の化合物

(5) ヒドラジン誘導体及び造核促進剤

特開平7-128814号公報(8)頁[0028]～(23)頁[0079]記載の化合物

(6) レドックス化合物

特開平4-245243号公報235(7)頁～250(22)頁記載の化合物

前述の添加剤及びその他の公知の添加剤については、例えばRDNo. 17643(1978年12月)、同No. 18716(1979年11月)及び同No. 308119(1989年12月)に記載された化合物が挙げられる。

【0072】《処理》本発明においてはアスコルビン酸又はその誘導体が現像液に含有され、現像液のpHは安

(18)

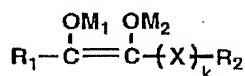
特開平10-62917

定な8. 5~10である。アスコルビン酸又はその誘導体としては、下記一般式(A)及び(A-a)から選ばれる化合物が好ましく用いられる。

【0073】

【化16】

一般式(A)



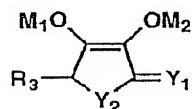
【0074】式中、 R_1 、 R_2 は各々アルキル基、アミノ基、アルコキシ基又はアルキルチオ基を表し、これらは置換基を有してもよく、また R_1 と R_2 が互いに結合して環を形成してもよい。 k は0又は1を表し、 $k=1$ のとき X は $-CO-$ 又は $-CS-$ を表す。 M_1 、 M_2 は各々水素原子又はアルカリ金属を表す。

【0075】前記一般式(A)で示される化合物において、 R_1 と R_2 が互いに結合して環を形成した下記一般式(A-a)で示される化合物が好ましい。

【0076】

【化17】

一般式(A-a)



【0077】式中、 R_3 は水素原子、それぞれ置換又は非置換の、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、又はスルホ基、カルボキシ基、アミド基、スルホンアミド基を表し、 Y_1 はO又はSを表し、 Y_2 はO、S又は NR_4 を表す。 R_4 はそれぞれ置換又は非置換の、アルキル基又はアリール基を表す。 M_1 、 M_2 は各々水素原子又はアルカリ金属を表す。

【0078】一般式(A)又は一般式(A-a)におけるアルキル基としては、低級アルキル基が好ましく、たとえば炭素数1~5のアルキル基であり、アミノ基としては無置換のアミノ基あるいは低級アルキル基で置換されたアミノ基が好ましく、アルコキシ基としては低級アルコキシ基が好ましく、アリール基としては好ましくはフェニル基あるいはナフチル基等であり、これらの基は置換基を有していてもよく、置換しうる基としてはヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシ基、アミド基、スルホンアミド基等が好ましい置換基として挙げられる。

【0079】一般式(A)又は一般式(A-a)で表される具体的化合物例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0080】

【化18】

(19)

特開平10-62917

一般式(A)

化合物 No.	X	R ₁	R ₂	M ₁	M ₂
A-1	- (k=0)	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-2	- (k=0)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-3	- (k=0)	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-CH ₃	H	H
A-4	- (k=0)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-CH ₃	H	H
A-5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-6	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-7	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	$\text{HOCH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-8	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	-OH	H	H
A-9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH ₂ -	-OH	Na	H
A-10	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH ₂ -	-CH ₃	H	H
A-11	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH ₂ -	-C ₂ H ₅	H	H
A-12	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ (k=1)	HO-CH ₂ -	-C ₂ H ₄ OH	H	Na

【0081】

【化19】

(20)

特開平10-62917

一般式(A-a)

化合物No.	Y ₁	Y ₂	R ₃	M ₁	M ₂
A-13	O	O	H	H	H
A-14	O	O	CH ₃	H	H
A-15	O	O	CH ₂ OH	H	H
A-16	O	O	CH ₃ -CH- OH	H	H
A-17	O	O	HOCH ₂ -CH- OH	H	H
A-18	O	O	HOCH-CH- OH	Na	H
A-19	O	O	HOOCCH ₂ -CH- OH	H	Na
A-20	S	O	H	Na	H
A-21	S	O	CH ₃ -CH- OH	H	H
A-22	S	O	HOCH ₂ -CH- OH	H	H
A-23	O	NCH ₃	H	H	H
A-24	O	NH	HOCH ₂ -CH- OH	H	K
A-25	O	S	H	H	H
A-26	O	S	HOCH ₂ -CH- OH	H	H
A-27	O	S	CH ₃ -CH- OH	H	H
A-28	S	S	H	H	H
A-29	S	S	HOCH ₂ -CH- OH	H	H
A-30	S	S	H	H	H

【0082】これらの化合物は、代表的にはアスコルビン酸或いはエリソルビン酸とその塩又はそれらから誘導される誘導体であり、市販品として入手できるか或いは容易に公知の合成法により合成することができる。

【0083】上記のアスコルビン酸或いはエリソルビン酸類の現像主薬と組み合わせて、3-ピラゾリドン類（例えば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-エチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン等）やアミノフェノール類（例えばo-アミノフェノール、p-アミノフェノール、N-メチル-o-アミノフェノール、N-メチル-p-アミノフェノール、2,4-ジアミノフェノール等）等の補助現像剤を使用することが好ましい。この場合、3-ピラゾリドン類やアミノフェノール類の現像主薬は、現像液1 l当たり0.001~1.4モルの量で用いられるのが好ましい。またアスコルビン酸或いはエリソルビン酸類の使用量は現像液1 l当たり0.05~1モル程度である。

【0084】本発明においては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン等のポリヒドロキシベンゼン類は、環境及び性能の観点から実質的に用いないことが好ましい。

【0085】一般式(1)又は(2)で表される化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

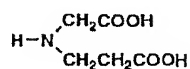
【0086】

【化20】

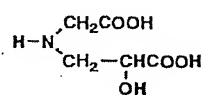
(21)

特開平10-62917

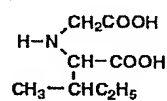
1-1



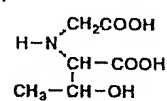
1-2



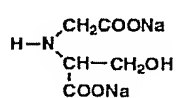
1-13



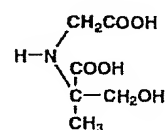
1-14



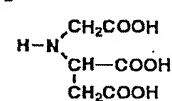
1-3



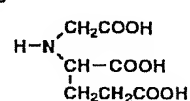
1-4



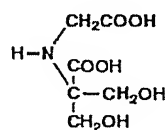
1-15



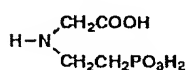
1-16



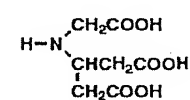
1-5



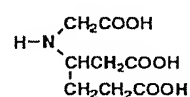
1-6



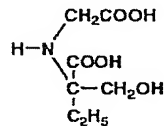
1-17



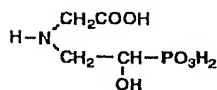
1-18



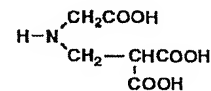
1-7



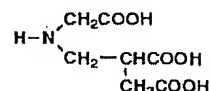
1-8



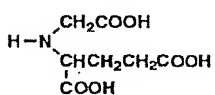
1-19



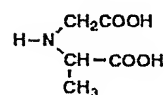
1-20



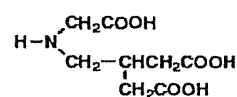
1-9



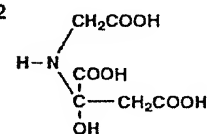
1-10



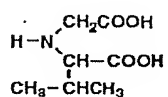
1-21



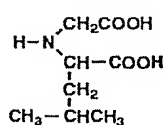
1-22



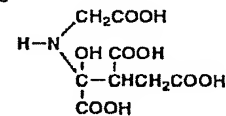
1-11



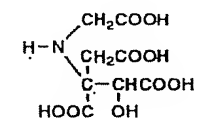
1-12



1-23



1-24



【0087】

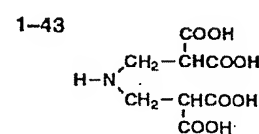
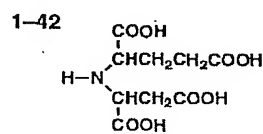
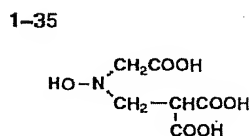
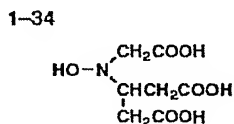
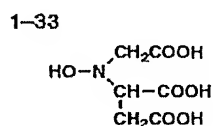
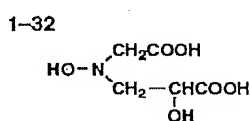
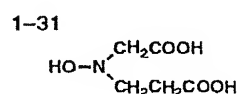
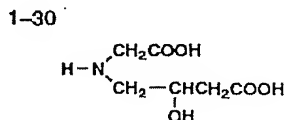
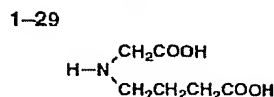
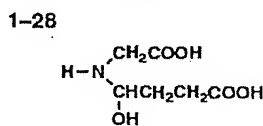
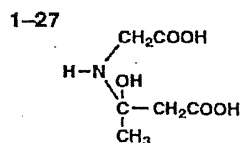
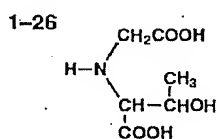
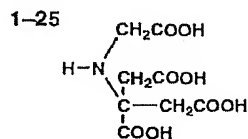
【化21】

【0088】

【化22】

(22)

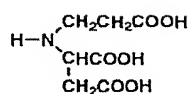
特開平10-62917



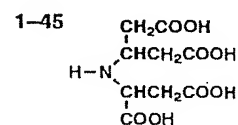
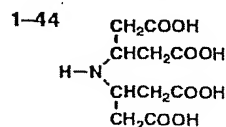
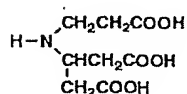
[0089]

[化23]

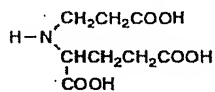
1-36



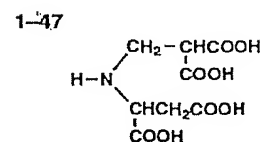
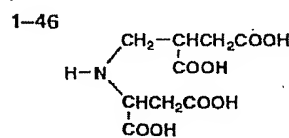
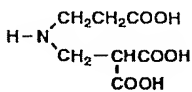
1-37



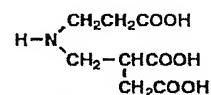
1-38



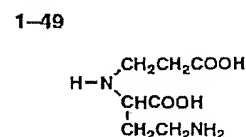
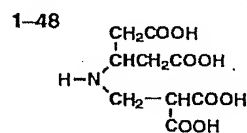
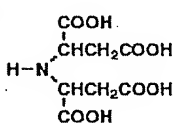
1-39



1-40



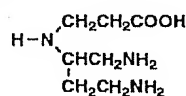
1-41



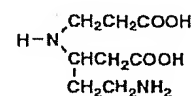
[0090]

[化24]

1-50



1-51



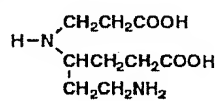
[0091]

[化25]

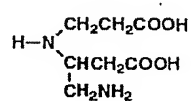
(23)

特開平10-62917

1-52



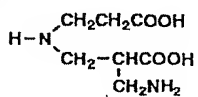
1-53



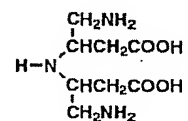
【0092】

【化26】

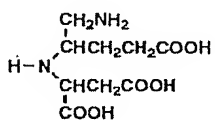
1-54



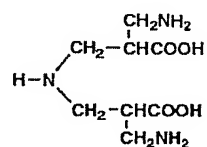
1-55



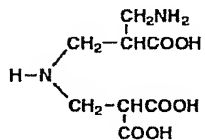
1-56



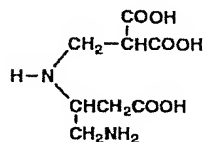
1-57



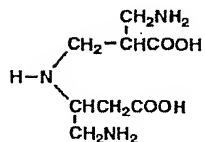
1-58



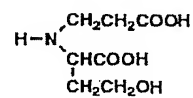
1-59



1-60



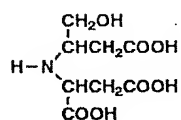
1-61



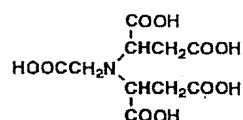
(24)

特開平10-62917

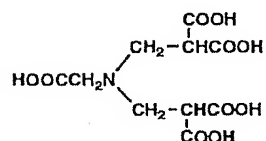
1-62



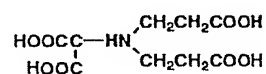
1-63



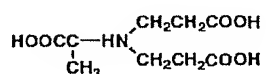
1-64



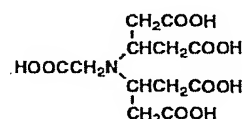
1-65



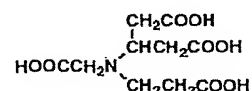
1-66



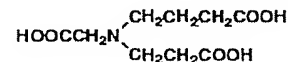
1-67



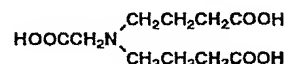
1-68



1-69



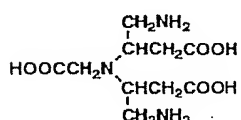
1-70



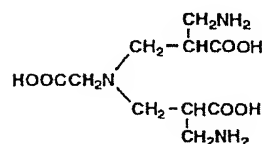
【0093】

【化27】

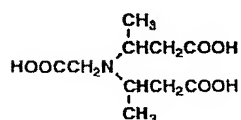
1-71



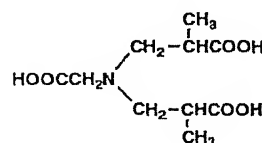
1-72



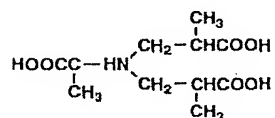
1-73



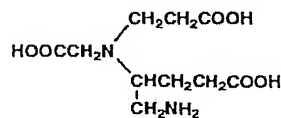
1-74



1-75



1-76



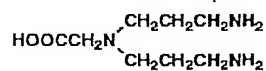
【0094】

【化28】

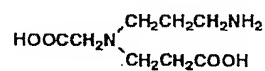
(25)

特開平10-62917

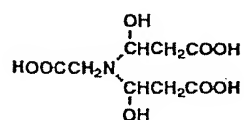
1-77



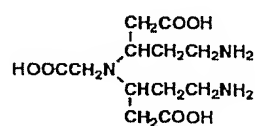
1-78



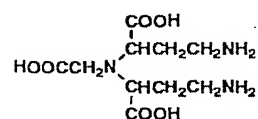
1-79



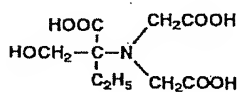
1-80



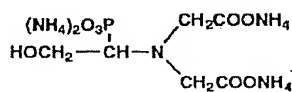
1-81



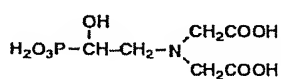
1-82



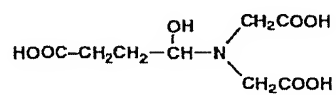
1-83



1-84



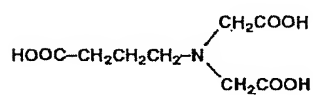
1-85



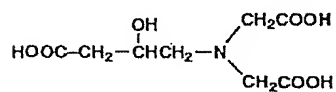
【0095】

【化29】

1-86



1-87

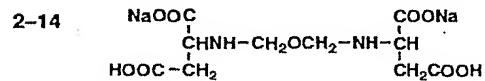
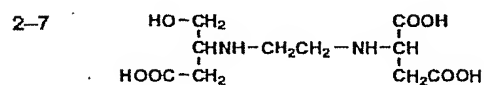
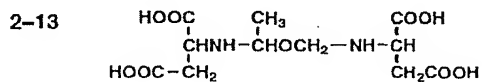
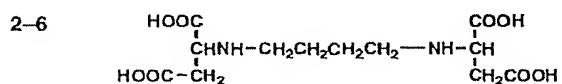
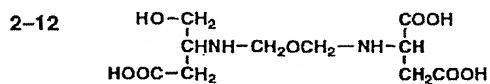
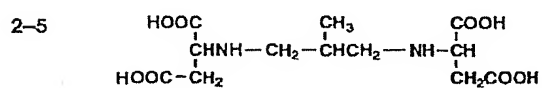
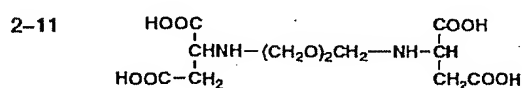
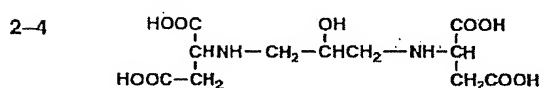
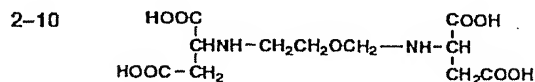
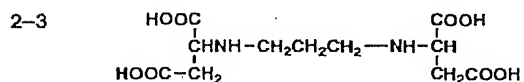
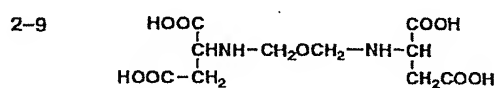
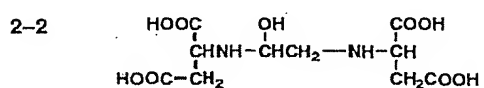
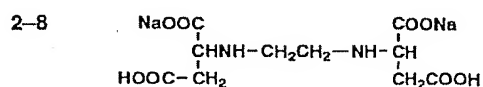
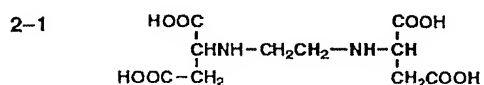


【0096】

【化30】

(26)

特開平10-62917

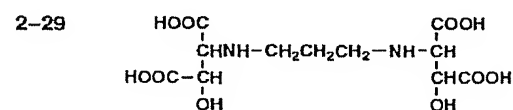
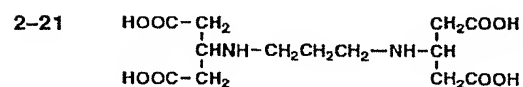
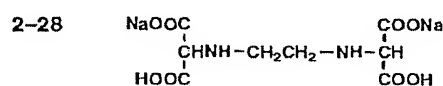
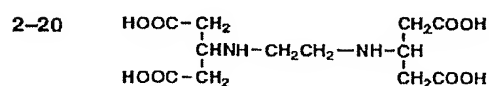
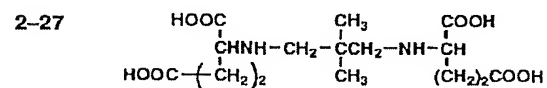
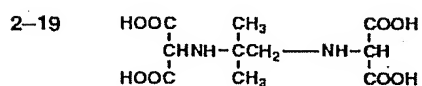
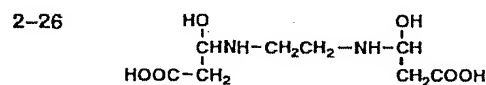
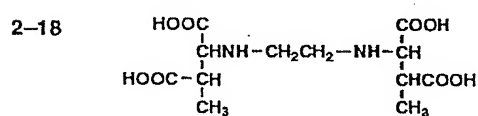
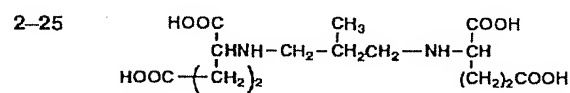
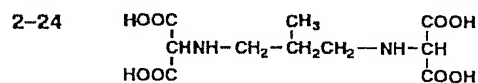
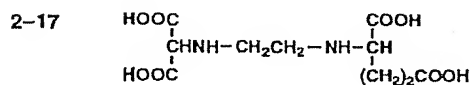
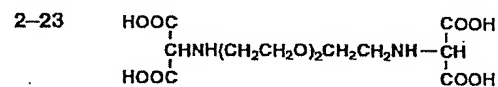
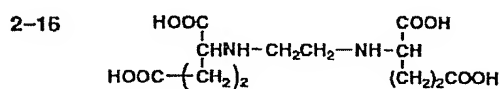
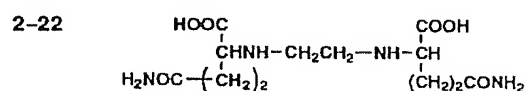
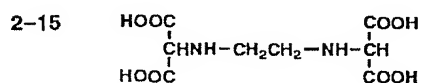


【0097】
【化31】

【0098】
【化32】

(27)

特開平10-62917



【0099】

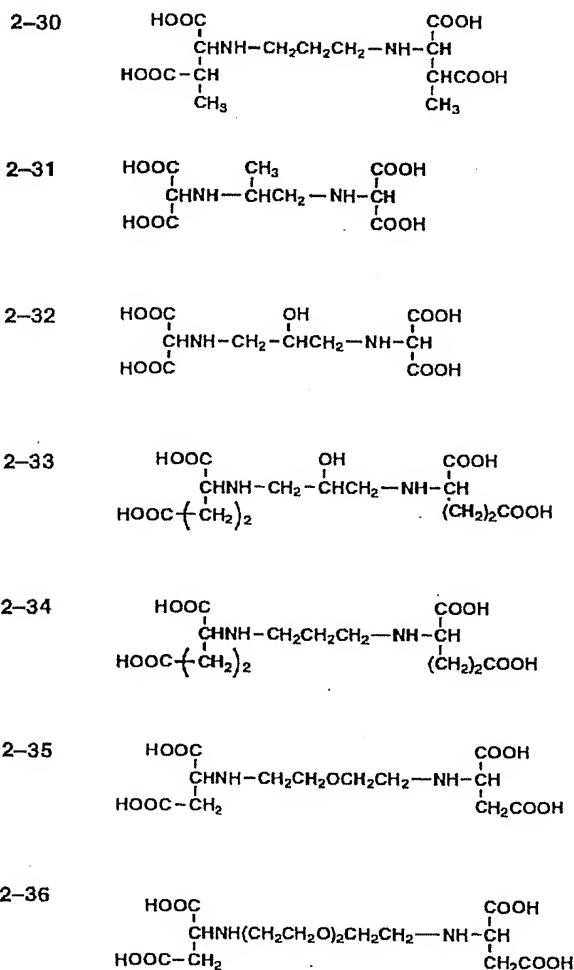
【化33】

【0100】

【化34】

(28)

特開平10-62917



【0101】一般式(1)又は(2)で表される化合物の特徴は生分解性である。これらは、現像液1l当たり 10^{-6} ～ 10^{-1} モルで用いるのが好ましい。

【0102】本発明においてより低い現像補充量でかつ迅速処理を行うためには、現像液中に下記一般式(S)で表される化合物を添加することが好ましい。

【0103】一般式(S) $Z_1-\text{SM}_1$

式中 Z_1 は、アルキル基、芳香族基若しくはヘテロ環基であって、ヒドロキシル基、 $-\text{SO}_3\text{M}_2$ 基、 $-\text{COOM}_2$ 基(ここで M_2 は水素原子、アルカリ金属原子、または置換若しくは無置換のアモニウムイオンを表す)、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアモニオ基からなる群から選ばれる少なくとも1つか、この群より選ばれる少なくとも1つを有する置換基によって置換されているものを表す。 M_1 は水素原子、アルカリ金属原子、置換若しくは無置換のアミジノ基(これはハロゲン化水素酸塩若しくはスルホン酸塩を形成してもよい)を表す。

【0104】又、一般式(S)において、 Z_1 で表されるアルキル基は好ましくは、炭素数1～30のものであって特に炭素数2～20の直鎖、分岐、又は環状のアル

キル基であって上記の置換基の他に置換基を有していてもよい。 Z_1 で表される芳香族基は好ましくは炭素数6～32の単環又は縮合環のものであって上記の置換基の他に置換基を有していてもよい。 Z_1 で表されるヘテロ環基は好ましくは炭素数1～32の単環又は縮合環であり、窒素、酸素、硫黄のうちから独立に選ばれるヘテロ原子を1つの環中に1～6個有する5又は6員環であり、上記の他に置換基を有していてもよい。但し、ヘテロ環基がテトラゾールの場合、置換基として、置換若しくは無置換のナフチル基を有しない。一般式(S)で表される化合物のうち、好ましくは Z_1 が、2個以上の窒素原子を有するヘテロ環基である化合物である。

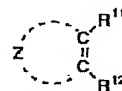
【0105】アンモニオ基としては好ましくは炭素数20以下であって置換基としては置換又は無置換の直鎖、分岐、又は環状のアルキル基(メチル基、エチル基、ベンジル基、エトキシプロピル基、シクロヘキシル基等)、置換又は無置換のフェニル基、ナフチル基を有する。

【0106】更に一般式(S)で表される化合物のうち、更に好ましいものは下記一般式(S-a)で表される化合物である。

【0107】

【化35】

一般式(S-a)



【0108】式中、 Z は窒素原子を有する不飽和の5員ヘテロ環又は、6員ヘテロ環(ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピラジン環等)を形成するのに必要な基であり、少なくとも一つの $-\text{SM}_1$ 又はチオン基を有する化合物であって、かつヒドロキシル基、 $-\text{COOM}_1$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}_1$ 、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のアンモニオ基からなる群から選ばれた少なくとも一つの置換基を有する。式中、 R^{11} 、 R^{12} は、水素原子、 $-\text{SM}_1$ 基、ハロゲン原子、アルキル基(置換基を有するものを含む)、アルコキシ基(置換基を有するものを含む)、ヒドロキシル基、 $-\text{COOM}_1$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}_1$ 、アルケニル基(置換基を有するものを含む)、アミノ基(置換基を有するものを含む)、カルバモイル基(置換基を有するものを含む)、フェニル基(置換基を有するものを含む)であり、 R^{11} と R^{12} で環を形成してもよい。形成できる環としては、5員環または6員環であり、好ましくは含窒素ヘテロ環である。 M_1 は、前記一般式(S)で表される化合物で定義された M_1 と同じである。好ましくは Z は二つ以上の窒素原子を含むヘテロ環化合物を形成する基であり、前記 $-\text{SM}_1$ 若しくはチオン基以外の置換基を有していてもよく、該置換基としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素)、

(29)

特開平10-62917

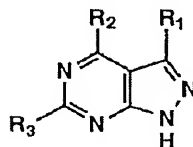
低級アルキル基（置換基を有するものを含む。メチル基、エチル基等の炭素数5以下のものが好ましい。）、低級アルコキシ基（置換基を有するものを含む。メトキシ、エトキシ、ブトキシ等の炭素数5以下のものが好ましい。）、低級アルケニル基（置換基を有するものを含む。炭素数5以下のものが好ましい。）、カルバモイル

基、フェニル基等が挙げられる。更に一般式（S-a）において次の一般式AからFで表される化合物が特に好ましい。

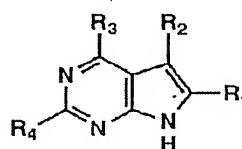
【0109】

【化36】

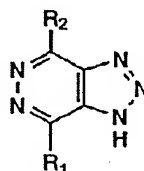
一般式A



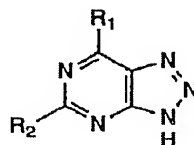
一般式B



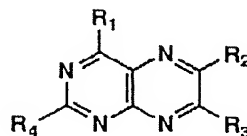
一般式C



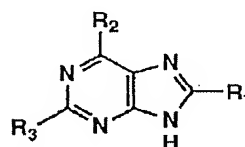
一般式D



一般式E



一般式F



【0110】式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は各々、水素原子、 $-SM_1$ 、ハロゲン原子、低級アルキル基（置換基を有するものを含む。メチル基、エチル基等の炭素数5以下のものが好ましい。）、低級アルコキシ基（置換基を有するものを含む。炭素数5以下のものが好ましい。）、ヒドロキシ基、 $-COOM_2$ 、 $-SO_3M_3$ 、低級アルケニル基（置換基を有するものを含む。炭素数5

以下のものが好ましい。）、アミノ基、カルバモイル基、フェニル基であり、少なくとも一つは $-SM_1$ である。 M_1 、 M_2 、 M_3 は各々水素原子、アルカリ金属原子又はアンモニウム基を表し、同じであっても異なってもよい。特に、 $-SM_1$ 以外の置換基としてはヒドロキシ基、 $-COOM_2$ 、 $-SO_3M_3$ 、アミノ基等の水溶性基を持つことが好ましい。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 で表される

(30)

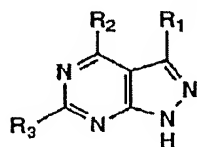
特開平10-62917

アミノ基は置換または非置換のアミノ基を表し、好ましい置換基としては低級アルキル基である。アンモニウム基としては置換または非置換のアンモニウム基であり、好ましくは非置換のアンモニウム基である。

【0111】以下に一般式(S)で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0112】

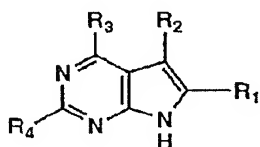
【化37】



	R ₁	R ₂	R ₃
S-1	H	OH	SH
S-2	H	SH	OH
S-3	OH	H	SH
S-4	OH	H	SH
S-5	H	NH ₂	SH
S-6	H	SK	SO ₃ K
S-7	COOH	H	SH

【0113】

【化38】



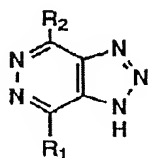
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
S-8	H	H	OH	SH
S-9	Cl	H	NH ₂	SH
S-10	SH	H	NH ₂	H
S-11	H	H	COOH	SH
S-12	OH	H	H	SH
S-13	H	H	OH	SH
S-14	SH	H	SH	SO ₃ H

【0114】

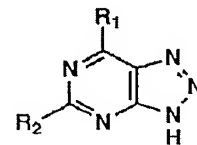
【化39】

【0115】

【化40】



	R ₁	R ₂
S-15	SH	OH
S-16	NH ₂	SH
S-17	SH	COOH
S-18	SH	SO ₃ H
S-19	SH	OH



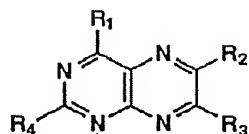
	R ₁	R ₂
S-20	SH	COOH
S-21	NH ₂	SH
S-22	SH	COOH
S-23	SH	SO ₃ H
S-24	SH	OH

(31)

特開平10-62917

【0116】

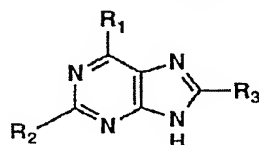
【化41】



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
S-25	NH ₂	H	H	SH
S-26	COOH	H	SH	SH
S-27	OH	H	H	SH
S-28	H	NH ₂	H	SH
S-29	SH	COOH	H	H
S-30	H	H	SO ₃ H	SH

【0117】

【化42】



	R ₁	R ₂	R ₃
S-31	SH	OH	H
S-32	SH	H	COOH
S-33	H	OH	SH
S-34	SO ₃ H	SH	SH
S-35	H	SH	SO ₃ H
S-36	NH ₂	H	SH
S-37	NH ₂	SH	H
S-38	H	NH ₂	SNa
S-39	SH	NH ₂	H

【0118】一般式(S)で表される化合物の使用量は、現像液1l中に 10^{-6} ~ 10^{-1} モルであることが好ましく、更には 10^{-5} ~ 10^{-2} モルであることが好ましい。

【0119】保恒剤として用いる亜硫酸塩、メタ重亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等がある。亜硫酸塩は0.05モル/l以上、好ましくは0.1モル/l以上で用いる。

【0120】現像液には、アルカリ剤(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)及びpH緩衝剤(例えば炭酸塩、磷酸塩、硼酸塩、硼酸、酢酸、枸橼酸、アルカノールアミン等)が添加されることが好ましい。pH緩衝剤

としては、炭酸塩が好ましく、その添加量は1l当たり0.5モル以上2.5モル以下が好ましく、更に好ましくは、0.75モル以上1.5モル以下の範囲である。また、必要により溶解助剤(例えばポリエチレングリコール類、それらのエステル、アルカノールアミン等)、増感剤(例えばポリオキシエチレン類を含む非イオン界面活性剤、四級アンモニウム化合物等)、界面活性剤、消泡剤、カブリ防止剤(例えば臭化カリウム、臭化ナトリウムの如きハロゲン化物、ニトロベンズインダゾール、ニトロベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、テトラゾール類、チアゾール類等)、本発明に係る一般式(1)又は(2)で表される化合物以外のキレート化剤(例えばエチレンジアミン四

(32)

特開平10-62917

酢酸又はそのアルカリ金属塩、ニトリロ三酢酸塩、ポリ
 燐酸塩等)、現像促進剤(例えば米国特許第2,30
 4,025号、特公昭47-45541号に記載の化合
 物等)、硬膜剤(例えばグルタルアルデヒド又は、その
 重亜硫酸塩付加物等)、あるいは消泡剤などを添加する
 ことができる。現像液のpHは8.5以上10以下に調
 整されることが好ましい。更に好ましくは、pH9.0
 以上9.9以下である。

【0121】本発明においてより低い現像補充量でかつ
 迅速処理を行うためには、現像補充液が固体処理剤から
 調製された現像液で処理されることが好ましい。

【0122】ここに固体処理剤とは、現像剤を構成する
 成分が2種以上で成形された固体をいい、現像成分が全
 て含有された1種の固体、又は固体が2種以上で現像成
 分を構成できるものであっても良い。固体処理剤におい
 ては、少なくとも2種以上の化合物から成形された固体
 が少なくとも1種あればよく、成形された固体以外は単
 体物質でも良い。好ましい固体処理剤としては、スプレ
 ードライ製法で作成した粉末状のもの、フリーズドライ
 製法や造粒により成形(押し出し造粒、流動槽造粒、転
 動造粒)された顆粒状(平均粒径0.1mm~10mm
 特に前粒子の90%の粒子サイズが平均粒径の±40%
 以内である)のもの、圧縮成形された錠剤状のものであ
 る。特に好ましい形態は、顆粒及び錠剤状のものであ
 る。固体処理剤には、結合剤及び滑沢剤等の成形に必要
 な化合物を含んでも良い。

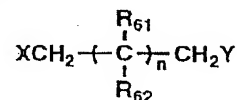
【0123】固体処理剤としては溶解時に処理剤成分が
 粉として舞わないものが好ましく、そのためには下記一

般式〔6〕の化合物を滑沢剤として含む固体処理剤が好
 ましい。

【0124】

【化43】

一般式〔6〕



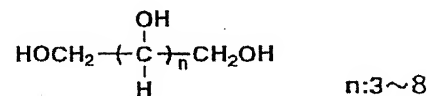
【0125】〔式中、X、Yはハロゲン原子、水酸基、
 スルホン酸基、カルボキシル基を表し、R₆₁、R₆₂は水
 素原子又は水酸基を表す。nは3~10の整数を表
 す。〕

一般式〔6〕の好ましい構造としては下記一般式〔6-a〕である。

【0126】

【化44】

一般式〔6-a〕



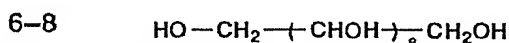
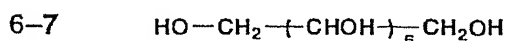
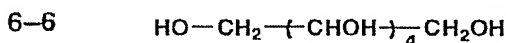
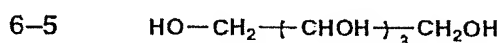
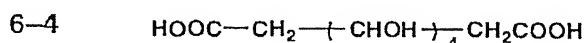
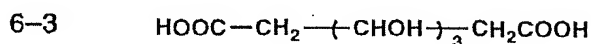
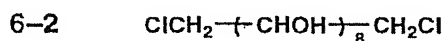
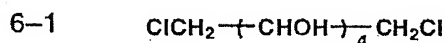
【0127】以下に一般式〔6-a〕で表される化合物
 の具体例を挙げるが、これらの化合物には構造異性体が
 存在し、それらを含む。

【0128】

【化45】

(33)

特開平10-62917



【0129】上記化合物のうち6-6の構造異性体のD-マンニトール及びソルビトールが好ましい。添加量は現像液1 lに対して0.2~50 g程度となる量、好ましくは0.5~20 g、更には0.5~10 gである。

【0130】廃液量の低減のためには、処理する感光材料の面積に比例する一定量の現像補充を行いながら処理するのが好ましい。現像補充量は感光材料1 m²当たり30~250 mlが好ましく、より好ましくは30~200 mlである。現像補充液は、それぞれ自動現像機のタンク内の現像機母液と同じ液でも、異なった液や固体処理剤でもよい。ここに言う現像補充量は、現像母液と同じ液で補充する場合のそれぞれの液の補充量であり、現像濃縮液を水で希釈した液で補充する場合の、それぞれの濃縮液と水の合計量であり、固体現像処理剤を水で溶解した液で補充する場合の、それぞれの固体処理剤容積と水の容積の合計量であり、又、固体現像処理剤と水を別々に補充する場合の、それぞれの固体処理剤容積と水の容積の合計量である。固体処理剤で補充する場合は、自動現像機の処理槽に直接投入する固体処理剤の容積と、別に加える補充水の容積を合計した量とすることが好ましい。

【0131】現像液、定着液、水洗水及び安定化液の温度は10~45℃が好ましく、それぞれが別々に温度調

整されていてもよい。

【0132】《自動現像機》本発明においては、自動現像機を用いて処理する時に、感光材料の先端が自動現像機に挿入されてから乾燥ゾーンから排出されるまでの全処理時間（Dry to dry～現像、定着、漂白、水洗、安定化、乾燥等の工程を全て含んだ時間）が10~80秒、更には15~60秒であることが、処理時間短縮の要望に応えるうえで好ましい。全処理時間が10秒未満になると減感や軟調化等で満足な写真性能が得られないことがある。又、100 m²以上の大量の感光材料を安定にランニング処理するためには、現像時間は2~22秒であることが好ましい。

【0133】本発明の効果を顕著に発現させるために、60℃以上の伝熱体（60~130℃のヒートローラ等）或いは150℃以上の輻射物体（タングステン、炭素、ニクロム、酸化ジルコニウム・酸化イットリウム・酸化トリウムの混合物、炭化ケイ素等に直接電流を通じて発熱放射させたり、抵抗発熱体から熱エネルギーを銅、ステンレス、ニッケル、各種セラミック等の放射体に伝達させたりして赤外線を放出するもの）で乾燥するゾーンを持つ自動現像機が好ましい。

【0134】前記ヒートローラは、アルミ製の中空ローラの外周部がシリコンゴム、ポリウレタン又はテフロン

(34)

特開平10-62917

によって被覆されているものが好ましい。又ヒートローラの両端部は、耐熱性樹脂（例えば商品名ルーロン）の軸受けによって乾燥部の搬送口近傍内側に配設され、側壁に回転自在に軸支されることが好ましい。更にヒートローラの方の端部にはギアが固着されて、駆動手段及び駆動伝達手段によって搬送方向に回転されることが好ましい。ヒートローラのローラ内には自動現像機に配設された温度コントローラに接続されたハロゲンヒータが挿入されることが好ましい。

【0135】その他、本発明においては下記に記載された方法や機構を採用する自動現像機を好ましく用いることができる。

【0136】(1) 脱臭装置：特開昭64-37560号(2) 頁左上欄～(3) 頁左上欄

(2) 水流水再生浄化剤及び装置：特開平6-250352号(3) 頁「0011」～(8) 頁「0058」

(3) 廃液処理方法：特開平2-64638号(2) 頁左下欄～(5) 頁左下欄

(4) 現像浴と定着浴の間のリンス浴：特開平4-313749号(18) 頁「0054」～(21) 頁「0065」

(5) 水補充方法：特開平1-281446号(2) 頁左下欄～右下欄

(6) 外気の温度及び湿度を検出して自動現像機の乾燥風を制御する方法：特開平1-315745号(2) 頁右下欄～(7) 頁右下欄、及び特開平2-108051号(2) 頁左下欄～(3) 頁左下欄

(7) 定着廃液の銀回収方法：特開平6-27623号(4) 頁「0012」～(7) 頁「0071」。

【0137】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0138】実施例1

〈支持体の作成〉

(SPSの合成) トルエン200重量部にスチレンを100重量部、トリイソブチルアルミニウム56g、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニトリメトキサイド234gを使用して96℃8時間反応を行った。水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒を分解除去した後、メタノールで3回洗浄して目的の化合物(SPS)を34重量部得た。

【0139】(SPSフィルムの作成) 得られたSPSを330℃でTダイからフィルム状に熔融押し出しをおこない、冷却ドラム上で急冷固化して未延伸フィルムを得た。このとき、冷却ドラムの引き取り速度を2段階でおこない、厚さ1054μmの未延伸フィルムを135℃で予熱し、縦延伸(3.1倍)した後、130℃で横延伸(3.4倍)し、更に250℃で熱固定をおこなった。その結果、支持体として曲げ弾性率450kg/m²、厚さ100μmの2軸延伸フィルムを得た。

【0140】(SPSフィルムの下塗り) 上記SPSフィルムの両面にシリカ蒸着した後に、スチレン-グリシジルアクリレートおよび酸化スズ微粒子を含む帯電防止加工を施した下塗層を形成した。

【0141】〈感光材料の作成〉

(ハロゲン化銀乳剤Aの調製) 同時混合法を用いて塩化銀70モル%、残りは臭化銀からなる平均厚み0.05μm、平均直径0.15μmの塩臭化銀コア粒子を調製した。コア粒子混合時にK₃RuCl₆を銀1モル当たり8×10⁻⁸モル添加した。このコア粒子に、同時混合法を用いてシェルを付けた。その際K₂IrcI₆を銀1モル当たり3×10⁻⁷モル添加した。得られた乳剤は平均厚み0.10μm、平均直径0.25μmのコア/シェル型単分散(変動係数10%)の(100)面を主平面として有する塩沃臭化銀(塩化銀90モル%、沃臭化銀0.2モル%、残りは臭化銀からなる)平板粒子の乳剤であった。ついで特開平2-280139号287

(3) 頁に記載の変性ゼラチンG-8(ゼラチン中のアミノ基をフェニルカルバミルで置換したもの)を使い脱塩した。

【0142】脱塩後のEAgは50℃で190mVであった。得られた乳剤に4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを銀1モル当たり1×10⁻³モル添加し更に臭化カリウム及びクエン酸を添加してpH5.6、EAg123mVに調整して、塩化金酸を2×10⁻⁵モル添加した後に無機硫黄を3×10⁻⁶モル添加して温度60℃で最高感度が出るまで化学熟成を行った。

【0143】熟成終了後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを銀1モル当たり2×10⁻³モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを3×10⁻⁴モル及びゼラチンを添加した。

【0144】(ハロゲン化銀乳剤Bの調製) 同時混合法を用いて塩化銀60モル%、沃化銀2.5モル%、残りは臭化銀からなる平均厚み0.05μm、平均直径0.15μmの塩沃臭化銀コア粒子を調製した。コア粒子混合時にK₃Rh(H₂O)Br₆を銀1モル当たり2×10⁻⁸モル添加した。このコア粒子に同時混合法を用いてシェルを付けた。その際K₂IrcI₆を銀1モル当たり3×10⁻⁷モル添加した。

【0145】得られた乳剤は平均厚み0.10μm、平均直径0.42μmのコア/シェル型単分散(変動係数10%)の塩沃臭化銀(塩化銀90モル%、沃臭化銀0.5モル%、残りは臭化銀からなる)平板状粒子乳剤であった。次いで変性ゼラチンG-8(前出)を使い脱塩した。脱塩後のEAgは50℃で180mVであった。

【0146】得られた乳剤に4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを銀1モル当たり1×10⁻³モル添加し更に臭化カリウム及びクエン

(35)

特開平10-62917

酸を添加してpH5.6、EAg123mVに調整して、塩化金酸を 2×10^{-5} モル添加した後にN, N, N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレン尿素を 3×10^{-5} モル添加して温度60℃で最高感度が出るまで化学熟成を行った。

【0147】熟成終了後4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを銀1モル当たり 2×10^{-3} モル、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを 3×10^{-4} モル及びゼラチンを添加した。

【0148】(レーザー光源用印刷製版スキャナー用ハロゲン化銀写真感光材料の調製) 上記の支持体の一方の下塗層上に、下記の処方1のゼラチン下塗層をゼラチン量が 0.5 g/m^2 になるように、その上に下記処方2

のハロゲン化銀乳剤層1を銀量 1.5 g/m^2 、ゼラチン量が 0.5 g/m^2 になるように、さらにその上層に中間保護層として下記処方3の塗布液をゼラチン量が 0.3 g/m^2 になるように、さらにその上層に処方4のハロゲン化銀乳剤層2を銀量 1.4 g/m^2 、ゼラチン量が 0.4 g/m^2 になるように、さらに下記処方5の塗布液をゼラチン量が 0.6 g/m^2 になるよう同時重層塗布した。また反対側の下塗層上には下記処方6のバックング層をゼラチン量が 0.6 g/m^2 になるように、その上に下記処方7の疎水性ポリマー層を、さらにその上に下記処方8のバックング保護層をゼラチン量が 0.4 g/m^2 になるように乳剤層側と同時重層塗布することで試料を得た。

【0149】

処方1 (ゼラチン下塗層組成)

ゼラチン	0.5 g/m^2
染料AD-1の固体分散微粒子(平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$)	25 mg/m^2
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	10 mg/m^2
S-1 (ソジウム-イソ-アミル-n-デシルスルホサクシネート)	0.4 mg/m^2

処方2 (ハロゲン化銀乳剤層1組成)

ハロゲン化銀乳剤A	銀量 1.5 g/m^2 になるように
染料AD-8の固体分散微粒子(平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$)	20 mg/m^2
シクロデキストリン(親水性ポリマー)	0.5 g/m^2
増感色素d-1	5 mg/m^2
増感色素d-2	5 mg/m^2
4級オニウム化合物	表1に示す量
レドックス化合物: RE-1	20 mg/m^2
化合物e	100 mg/m^2
ラテックスポリマーf	0.5 g/m^2
硬膜剤g	5 mg/m^2
S-1	0.7 mg/m^2
2-メルカプト-6-ヒドロキシプリン	5 mg/m^2
エチレンジアミン4酢酸(EDTA)	30 mg/m^2
コロイダルシリカ(平均粒径 $0.05 \mu\text{m}$)	10 mg/m^2

処方3 (中間層組成)

ゼラチン	0.3 g/m^2
S-1	2 mg/m^2

処方4 (ハロゲン化銀乳剤層2組成)

ハロゲン化銀乳剤B	銀量 1.4 g/m^2 になるように
増感色素d-1	3 mg/m^2
増感色素d-2	3 mg/m^2
化合物H-1	5 mg/m^2
造核促進剤Nb-1	40 mg/m^2
2-メルカプト-6-ヒドロキシプリン	5 mg/m^2
EDTA	20 mg/m^2
ラテックスポリマーf	0.5 g/m^2
S-1	1.7 mg/m^2

処方5 (乳剤保護層組成)

ゼラチン	0.6 g/m^2
------	---------------------

(36)

特開平10-62917

染料AD-5の固体分散体(平均粒径 $0.1\mu\text{m}$)	$40\text{mg}/\text{m}^2$
S-1	$12\text{mg}/\text{m}^2$
マツト剤: 平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の単分散シリカ	$25\text{mg}/\text{m}^2$
造核促進剤Na-1	$40\text{mg}/\text{m}^2$
1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール	$40\text{mg}/\text{m}^2$
界面活性剤h	$1\text{mg}/\text{m}^2$
コロイダルシリカ(平均粒径 $0.05\mu\text{m}$)	$10\text{mg}/\text{m}^2$
硬膜剤: K-1	$30\text{mg}/\text{m}^2$
処方6(バックキグ層組成)	
ゼラチン	$0.6\text{g}/\text{m}^2$
S-1	$5\text{mg}/\text{m}^2$
ラテックスポリマーf	$0.3\text{g}/\text{m}^2$
コロイダルシリカ(平均粒径 $0.05\mu\text{m}$)	$70\text{mg}/\text{m}^2$
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	$20\text{mg}/\text{m}^2$
化合物i	$100\text{mg}/\text{m}^2$
処方7(疎水性ポリマー層組成)	
ラテックス(メチルメタクリレート: アクリル酸=97:3)	
	$1.0\text{g}/\text{m}^2$
硬膜剤g	$6\text{mg}/\text{m}^2$
処方8(バックキグ保護層)	
ゼラチン	$0.4\text{g}/\text{m}^2$
マツト剤: 平均粒径 $5\mu\text{m}$ の単分散ポリメチルメタクリレート	$50\text{mg}/\text{m}^2$
ソジウム-ジ- (2-エチルヘキシル) -スルホサキシネート	$10\text{mg}/\text{m}^2$
界面活性剤h	$1\text{mg}/\text{m}^2$
染料k	$20\text{mg}/\text{m}^2$
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{68}\text{H}$	$50\text{mg}/\text{m}^2$
硬膜剤: K-1	$20\text{mg}/\text{m}^2$

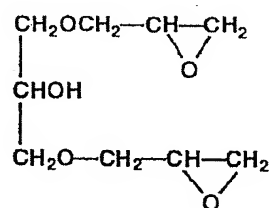
【0150】

【化46】

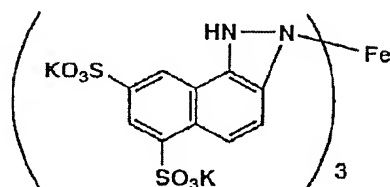
(37)

特開平10-62917

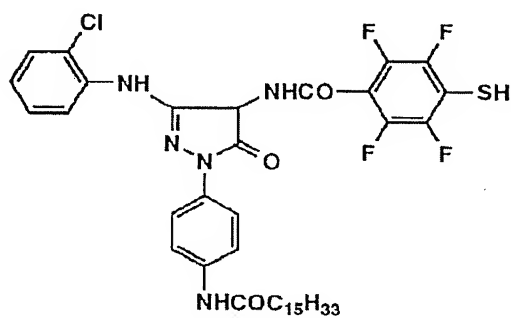
化合物 i



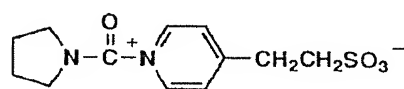
染料 k



RE-1



K-1



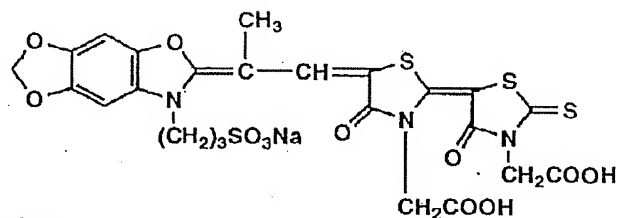
【0151】

【化47】

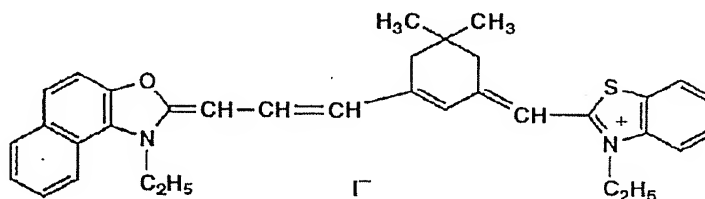
(38)

特開平10-62917

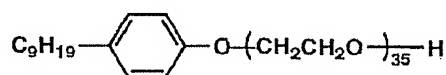
増感色素 d-1



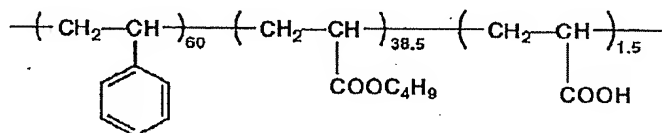
増感色素 d-2



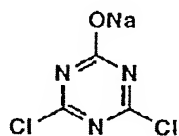
化合物 e



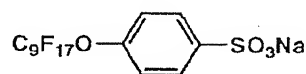
ラテックスポリマー f



硬膜剤 g



界面活性剤 h



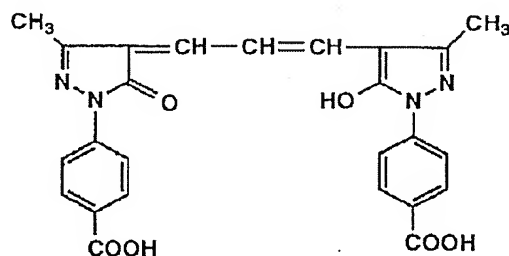
【0152】

【化48】

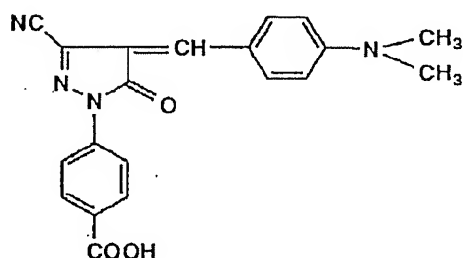
(39)

特開平10-62917

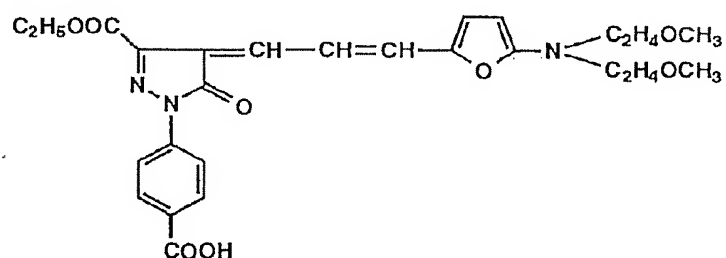
AD-1



AD-5



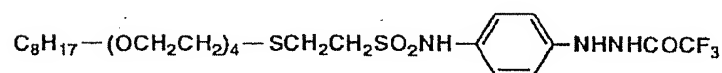
AD-8



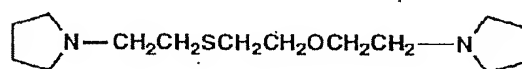
【0153】

【化49】

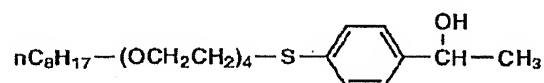
H-1



Na-1



Nb-1



【0154】なお塗布乾燥後のバックング側の表面比抵抗値は23℃、20%RHで 6×10^{11} で、乳剤側の表

面の膜面pHは5.5、膨潤度は175であった。

【0155】

(40)

特開平10-62917

〈処理剤の作製〉

〈処理液処方〉

(1) 開始現像液 (HAD-S) (使用液1リットル分)

純水	400ml
一般式(1)又は(2)の化合物	表1に示す量
亜硫酸ナトリウム	31.52g
炭酸カリウム	55g
8-メルカプトアデニン	0.06g
ジエチレングリコール	50g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.27g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.03g
1-フェニル-4-ヒドロキシメチル-4-メチル -3-ピラゾリドン (ジメゾンS)	1.1g
アスコルビン酸又はその誘導体	表1に示す量
ジエチルアミノプロパングジオール	25g
イソエリートP (塩水港精糖)	20g

なお使用に際して純水で1リットルにして使用液のpH 【0156】
を表1に示す値に調整した。

(2) 補充現像剤 (HAD-JR) の作成

〈造粒Aパーツの作成〉 (使用液1リットル分)

一般式(1)又は(2)の化合物	表1に示す量
亜硫酸ナトリウム	31.52g
8-メルカプトアデニン	0.09g
ジエチレングリコール	50g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.27g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.03g
ジメゾンS	1.1g
アスコルビン酸又はその誘導体	表1に示す量
イソエリートP (塩水港精糖)	20g
パインフロー (商品名: 松井化学)	40g

上記素材を市販のバンダムミル中で30分間混合し、更 パーツを得た。
に市販の攪拌造粒機にて室温で10分間造粒した後、造 【0157】
粒物を流動槽乾燥機にて40℃、2時間乾燥し造粒物A

〈造粒Bパーツの作成〉 (使用液1リットル分)

炭酸カリウム	5g
D-マンニトール (商品名: 花王社製)	5g
水酸化リチウム (錠剤を所定の濃度で溶解した際のpHを開始現像液と同じにする量)	

上記素材を市販のバンダムミル中で30分間混合し、更
に市販の攪拌造粒機にて室温で10分間造粒した後、造
粒物を流動槽乾燥機にて40℃、2時間乾燥し、平均粒
径4000μmで安息角30度の造粒物Bパーツを得
た。

混合し、得られた混合物をマシーナUD・DFE30・
40打錠装置 (マシーナ (株) 製) を用い、1錠当たり
表2に示す充填量にして1.5トン/m²の圧縮打錠に
より直径30mm、厚さ10mmの錠剤25個を得た。

【0159】

【0158】上記のAパーツとBパーツを10分間完全

(3) 開始定着液 (HAF-S) (使用液1リットル分)

純水	120ml
チオ硫酸アンモニウム (10%Na塩: ヘキスト社製)	140g
亜硫酸ナトリウム	22g
ほう酸	10g
酒石酸	3g

(41)

特開平10-62917

酢酸ナトリウム・3水塩 37.8 g
 酢酸(90%水溶液) 13.5 g
 硫酸アルミニウム・18水塩 18 g
 イソエリートP(塩水港精糖) 5 g
 50%硫酸水溶液及び純水を用い500ml(pH4.83)に仕上げる。なお使用する際は純水500mlと
 上記濃厚液500mlとを混合して用いる。
 【0160】

(4) 補充定着剤の作成

〈造粒Aパーツの作成〉(使用液1リットル分)

チオ硫酸アンモニウム(10%Na塩:ヘキスト社製) 140 g
 重亜硫酸ナトリウム 10 g
 酢酸ナトリウム 40 g
 イソエリートP(塩水港精糖) 5 g
 パインフロー(商品名:松谷化学社製) 8 g

上記素材を市販のバンダムミル中で30分間混合し、更に市販の攪拌造粒機にて室温で10分間造粒した後、造粒物を流動槽乾燥機にて40℃、2時間乾燥し造粒物A
 パーツを得た。
 【0161】

〈造粒Bパーツの作成〉(使用液1リットル分)

ほう酸 10 g
 酒石酸 3 g
 硫酸水素ナトリウム 18 g
 硫酸アルミニウム・18水塩 37 g
 パインフロー(商品名:松谷化学社製) 4 g

上記素材を市販のバンダムミル中で30分間混合し、更に市販の攪拌造粒機にて室温で10分間造粒した後、造粒物を流動槽乾燥機にて40℃、2時間乾燥し造粒物B
 パーツを得た。

【0162】上記AパーツとBパーツを10分間完全に混合し、得られた混合物をマシーナUD・DFE30・40打錠装置(マシーナ(株)製)を用い、1錠当たり11.0gの充填量にして1.5トン/㎡の圧縮打錠により直径30mm、厚さ10mmの錠剤25個を得た。

【0163】(自動現像機)コニカ(株)製GR-26SRを改造した自動現像機を使用した。固体処理剤である錠剤を直接補充するために自動現像機の上部から錠剤を1個ずつ投入できるように改造した。大全サイズ(610×508mm)の感光材料1枚当たり現像補充剤1個と水40ml、定着補充剤1個と水40mlがはいるようにした。この補充量は現像液の場合130ml/㎡に相当し、定着液の場合130ml/㎡に相当する。

【0164】なおこの自動現像機の乾燥ゾーンには遠赤外線ヒーターを有し、処理液が蒸発しにくいよう処理槽液面の全体を覆うカバーを有している。

【0165】

(処理条件)

	温度	時間
現像	38℃	15秒
定着	38℃	9秒
水洗	38℃	8.5秒
スクイズ		2.5秒
乾燥	40℃	10秒
計		45秒

ラインスピード(搬送速度)3300mm/min

なお、定着廃液は特開平6-27623号実施例1に記載の銀回収装置を用いて銀回収をした後の処理液を再度定着槽に戻しながら処理を行い、水洗槽からのオーバーフローはコニカ(株)製水垢防止装置(水きれい)を用いて処理を行った。

【0166】〈評価方法〉得られた感光材料を55℃、RH50%の温湿度条件下で3日間保存した後、下記の露光、現像処理して性能を評価した。

【0167】上記の条件で処理を行い、ランニング開始時と感光材料を100㎡処理したランニング後の写真性能を比較した。その際に感光材料の黒化率が50%になるように未露光試料1枚と全面露光試料1枚を交互に処理した。

【0168】(網点品質の評価)大日本スクリーン社製SG-747RUにて16μmのランダムパターンの網点(FMスクリーン)で網点を段階的に変化するように露光を行ったのち処理を行った。網点パターンの小点(目標5%)を100倍のルーペを使って網点品質を目視評価した。最高を5ランクとし、網点品質に応じて

(42)

特開平10-62917

4、3、2、1とランクを下げ評価した。

【0169】(白ボツ) 網点品質を評価した試料の黒化部の濃度を測定した。表中の値が大きいものほど白ボツが少ないことを表し、値が3.5未満では白ボツが目立ち実用に耐えないレベルである。

【0170】なお、網点面積の測定はX-Rite 3

61T(日本平版機材(株)製)を用い、濃度の測定はマクベス濃度計を使用した。

【0171】以上の結果を表1に示す。

【0172】

【表1】

試料 No.	感光材料中の		現像液中の						pH	ランニング開始時		ランニング終了時		
	4級オニウム 化合物		アルコール酸、その誘導体		(1)又は(2) 式の化合物		一般式(S) の化合物			網点 品質	白点 ⁷	網点 品質	白点 ⁷	
	構 造	量 モル/m ²	構 造	量 g/L	構 造	量 モル/L	構 造	量 g/L		ランク	ランク	ランク	ランク	
101	なし		なし		なし		なし		9.7	1	1	1	1	比 較
102	なし		エリソルビン酸ナトリウム	50	なし		なし		9.7	1	1	1	1	比 較
103	なし		エリソルビン酸ナトリウム	50	I-66	0.1	なし		9.7	1	1	1	1	比 較
104	P-35	2×10 ⁻³	なし		なし		なし		9.7	2	2	1	1	比 較
105	P-35	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	なし		なし		9.7	3	4	1	2	比 較
106	P-35	2×10 ⁻³	なし		I-66	0.1	なし		9.7	2	2	1	2	比 較
107	P-35	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	I-66	0.1	なし		9.7	4	4	4	4	本発明
108	P-35	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	I-66	0.1	S-36	0.1	9.7	5	5	5	5	本発明
109	P-13	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.7	5	5	5	5	本発明
110	P-27	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.7	5	5	5	5	本発明
111	P-44	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.7	5	5	5	5	本発明
112	P-44	2×10 ⁻³	エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-40	0.1	9.4	4	5	4	5	本発明

【0173】実施例2

(明室返し用ハロゲン化銀写真感光材料試料の調製) 同時混合法を用いて塩化銀含有率98モル%、臭化銀含有率2モル%の平均粒径0.15μmの単分散、立方晶の塩臭化銀粒子を調製した。混合時にK₃Rh(H₂O)Br₅を銀1モル当たり7×10⁻⁵モル添加した。また常法による可溶性塩類を除去する脱塩工程の前に4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン(TAI)を銀1モル当たり0.6g添加した(以下、特に記載がない場合は、銀1モル当たりの量とする)。

〈乳剤塗布液〉

NaOH: 5N溶液

化合物 イ

4級オニウム化合物

キラヤサポニン

化合物 ロ

化合物 ハ

ゼラチンラテックス

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

コロイダルシリカ

〈保護層下層液〉

ゼラチン

染料 ニ の固体分散体(平均粒径0.1μm)

クエン酸

ホルマリン

硬膜剤: K-1

4.39ml/m²

6.53mg/m²

表2に示す量

107mg/m²

18.5mg/m²

9.8mg/m²

480mg/m²

52.2mg/m²

20mg/m²

0.5g/m²

62.0mg/m²

4.1mg/m²

1.2mg/m²

0.6mg/m²

【0174】この乳剤を60℃に昇温し、TAIを60mg、チオ硫酸ナトリウム0.75mgを添加し、TAIを添加してから60分後に更にTAIを600mg添加し温度を下げてセットさせた。

【0175】ついで添加物を1m²当たり以下の量になるように加えて塗布液を調製し、実施例1の下塗り済みSPS支持体の一方の面上に、順次下記の乳剤層塗布液、保護層下層液を、反対側の面上に下記のバックング塗布液をそれぞれ同時塗布した。

【0176】

(43)

特開平10-62917

ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	11.0mg/m ²
〈保護層上層液〉	
ゼラチン	0.3g/m ²
化合物 ホ	18.0mg/m ²
染料 ニ	48.4mg/m ²
化合物 ヘ	105.0mg/m ²
化合物 ト	1.25mg/m ²
不定形シリカ (平均粒径1.63μm)	15.0mg/m ²
不定形シリカ (平均粒径3.5μm)	21.0mg/m ²
クエン酸	4.5mg/m ²
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	11.0mg/m ²
インライン添加でホルマリン	10mg/m ²
〈バックング塗布液〉	
化合物 チ	170mg/m ²
染料 ニ	30mg/m ²
化合物 リ	45mg/m ²
化合物 ヌ	10mg/m ²
キラヤサポニン	111mg/m ²
化合物 ル	200mg/m ²
コロイダルシリカ	200mg/m ²
化合物 オ	35mg/m ²
化合物 フ	31mg/m ²
化合物 カ	3.1mg/m ²
ポリメチルメタアクリレート酸ポリマー (平均粒径5.6μm)	28.9mg/m ²
グリオキザール	10.1mg/m ²
クエン酸	9.3mg/m ²
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	71.1mg/m ²
インラインで以下のものを添加	
化合物 ヨ	81mg/m ²
化合物 タ	88.2mg/m ²
酢酸カルシウム	3.0mg/m ²
硬膜剤: K-1	10mg/m ²

【0177】

【化50】

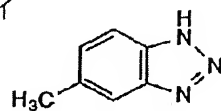
(44)

特開平10-62917

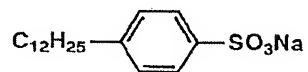
化合物 イ

【0178】

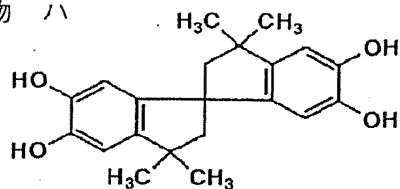
【化51】



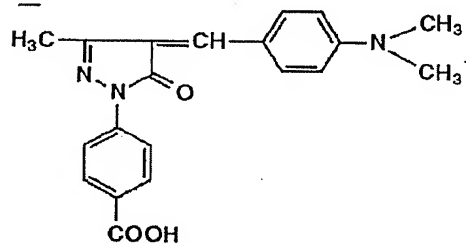
化合物 ロ



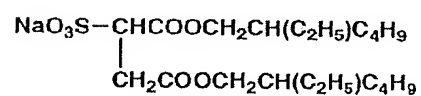
化合物 ハ



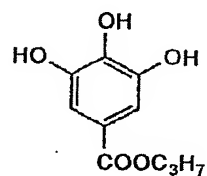
染料 ニ



化合物 ホ



化合物 ヘ



特開平10-62917

CCCCCCCCCCCCCCCCOc1ccc(cc1)S(=O)(=O)[Na]C=C(C(=O)N(c1ccc(S(=O)(=O)K)cc1)N=N)C(=O)N(c1ccc(S(=O)(=O)K)cc1)N=NC(=O)OCN(C)c1ccc(cc1)C(=C2C=CC(=C2C(=O)O)C(=O)O)c3ccc(cc3)[N+]([CH3])([CH3])=C4C=CC(=C4)S(=O)(=O)O
$$\text{NaO}_3\text{S}-\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$$

$\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

$$\text{物ル} \quad \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_4\text{H}_9}{\text{CH}} \right)_{50} - \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\overset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right)_{50}$$
$$\text{H} \left(\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right)_n \text{OH} \quad n = 34.6$$

【化52】

【0179】

特開平10-62917

CC1(CO)NC(=O)N1c2ccccc2 $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
$$\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2$$

$\diagup \quad \diagdown$
 $\text{O} \quad \text{O}$

$\diagup \quad \diagdown$
 $\text{O} \quad \text{O}$

$$\left(\text{CH}_2 = \text{CHSO}_2\text{CH}_2 \right)_n - \text{C}$$
$$\begin{array}{ccccccc} \left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_{30} & \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}}{\text{C}} \right)_x & \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}}{\text{CH}} \right)_y & \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \end{array}}{\text{CH}} \right)_8 \end{array}$$

【0180】但し、塗布量は乳剤層の銀量が 2.0 g/m^2 でゼラチン量が 1.2 g/m^2 、バック層のゼラチン量が 2.1 g/m^2 になるよう均一塗布した。

純水	350 ml
一般式(1)又は(2)の化合物	表1に示す量
亜硫酸ナトリウム	15.76 g
KBr	2.5 g
炭酸カリウム	32.84 g
炭酸水素カリウム	16.2 g
8-メルカプトアデニン	0.06 g
ジエチレングリコール	50 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.5 g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.02 g
ジメゾンS	2.7 g
アスコルビン酸又はその誘導体	表1に示す量

て用いる使用液のpHは表2に示す値に調整した。

【0182】

(6) 補充現像錠剤 (TAD-JR) の作成

(47)

特開平10-62917

〈造粒Aパーツの作成〉(使用液1リットル分)

一般式(1)又は(2)の化合物

表1に示す量

炭酸カリウム

32.84 g

D-マンニトール(商品名:花王社製)

5 g

上記素材を市販のバンダムミル中で30分間混合し、更に市販の攪拌造粒機にて室温で10分間造粒した後、造粒物を流動槽乾燥機にて40℃、2時間乾燥し造粒物Aパーツを得た。
【0183】

〈造粒Bパーツの作成〉(使用液1リットル分)

亜硫酸ナトリウム

15.76 g

KBr

2.5 g

炭酸水素カリウム

47 g

8-メルカプトアデニン

0.06 g

5-メチルベンゾトリアゾール

0.5 g

1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

0.02 g

ジメゾンS

2.7 g

アスコルビン酸又はその誘導体

表1に示す量

D-ソルビトール

5 g

1-オクタンスルホン酸ナトリウム

2 g

上記素材を市販のバンダムミル中で30分間混合し、更に市販の攪拌造粒機にて室温で10分間造粒した後、造粒物を流動槽乾燥機にて40℃、2時間乾燥し、造粒物Bパーツを得た。

【0184】上記のAパーツとBパーツを10分間完全混合し、得られた混合物をマシーナUD・DFE30・40打錠装置(マシーナ(株)製)を用い、1錠当たり表3に示す充填量にして1.5トン/㎡の圧縮打錠により直径30mm、厚さ10mmの錠剤10個を得た。

【0185】なお、使用する際は該錠剤10個を容量が1リットルになるよう純水に溶解して用い、使用液のpHは調整した。

【0186】〈評価方法〉得られた感光材料を55℃、RH50%の温湿度条件下で3日間保存した後、下記の露光で、実施例1と同様に現像処理して性能を評価した。

【0187】その際、現像開始前と感光材料を200m²処理した後の写真性能を比較した。その際に感光材料の黒化率が20%になるように未露光試料8枚と全面露光試料2枚を交互に処理した。

【0188】(抜き文字画質)抜き文字画質を評価するために、特公平6-40207号の第2図に記載されている構成の原稿「カットマスクフィルム/透明貼り込みベース/線画ポジ像のフィルム(線画原稿)/透明貼り

込みベース/網点画像のフィルム(網点原稿)をこの順に重ねたもの」を用意し、この原稿と感光材料試料の乳剤面を密着させ、米国Fusion社製無電極放電管光源を使った明室プリンターP627FMにて画像露光を行い、上記現像処理後の抜き文字画質を5ランク評価した。

【0189】抜き文字画質5としては50%の網点面積が感光材料上に50%の網点面積となるよう適性露光を行ったときに、30μm巾の文字が再現できる画質を言い、非常に良好な抜き文字品質である。抜き文字画質1とは同様の適性露光を与えたとき150μm以上の文字しか再現することのできない画質をいい、良くない抜き文字品質を言う。3以上が実用に耐えうるレベルである。

【0190】(白ボツ)抜き文字画質を評価した試料の網点黒化部の濃度を測定した。表中の値が大きいものほど白ボツが少ないことを表し、値が3.5未満では白ボツが目立ち実用に耐えないレベルである。

【0191】なお、網点面積の測定はX-Rite 361T(日本平版機材(株)製)を用い、濃度の測定はマクベス濃度計を使用した。

【0192】得られた結果を表2に示す。

【0193】

【表2】

(48)

特開平10-62917

試料 No.	感光材料中の		現像液中の						ランニング開始時		ランニング終了時			
	4級ナトリウム 化合物		アモルビウム酸、その誘導体		(1)又は(2) 式の化合物		一般式(S) の化合物		pH	抜き 文字	白抜き 文字	抜き 文字		白抜き 文字
	構造	量 mg/m ²	構造	量 g/L	構造	量 mg/L	構造	量 g/L		ランク	ランク	ランク		ランク
201	なし	1×10 ⁻³	なし		なし		なし		9.5	1	1	1	1	比較
202	なし		エリソルビン酸ナトリウム	50	なし		なし		9.5	1	1	1	1	比較
203	なし		エリソルビン酸ナトリウム	50	I-19	0.1	なし		9.5	1	1	1	1	比較
204	T-7		なし		なし		なし		9.5	2	1	1	1	比較
205	T-7		エリソルビン酸ナトリウム	50	なし		なし		9.5	3	3	1	2	比較
206	T-7		なし		I-19	0.1	なし		9.5	2	2	1	1	比較
207	T-7		エリソルビン酸ナトリウム	50	I-19	0.1	なし		9.5	4	4	4	4	本発明
208	T-7		エリソルビン酸ナトリウム	50	I-19	0.1	S-36	0.1	9.5	5	5	5	5	本発明
209	T-2		エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.5	5	5	5	5	本発明
210	T-12		エリソルビン酸ナトリウム	50	II-12	0.1	S-36	0.1	9.5	5	5	5	5	本発明
211	T-6		エリソルビン酸ナトリウム	50	II-28	0.1	S-36	0.1	9.5	5	5	5	5	本発明
212	T-6		エリソルビン酸ナトリウム	50	II-29	0.1	S-40	0.1	9.2	4	5	4	5	本発明

【0194】

【発明の効果】本発明によれば、処理安定化のためにpH10以下の現像液を用い、補充量を低減して、迅速処

理でランニングを行っても写真性能の変動を抑えることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G03C 5/30
5/305
5/31

識別記号

片内整理番号

FI

G03C 5/30
5/305
5/31

技術表示箇所